N° d'ordre 123

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir
le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Jean AIGUEPERSE
Ingénieur E. S. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la dissociation de l'hydroxyde de zinc. Activité catalytique dans la réaction d'hydrogénation de l'éthylène de l'oxyde de zinc engendré à partir de l'hydroxyde.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 11 Mars 1961, devant la Commission d'Examen.

MM. M. PRETTRE — Président
Ch. EYRAUD, S.-J. TEICHNER — Examinateurs

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1961

N° d'ordre 123

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir
le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Jean AIGUEPERSE
Ingénieur E. S. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la dissociation de l'hydroxyde de zinc. Activité catalytique dans la réaction d'hydrogénation de l'éthylène de l'oxyde de zinc engendré à partir de l'hydroxyde.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 11 Mars 1961, devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE — Président
Ch. EYRAUD, S.-J. TEICHNER — Examinateurs

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1961

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA.

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. PRETTRE

Professeurs

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie
	DEJARDIN	Physique générale
	DOUIN	Botanique
	EYRAUD H.	Calcul différentiel et intégral
	COURTY	Chimie-Physique
	PRETTRE	Chimie industrielle
	KUHNER	Microbiologie et Mycologie
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
	PARIS	Chimie minérale
	AUMERAS	Chimie
	COLONGE	Chimie organique
	FLANDRIN	Géologie appliquée
	JANIN	Physique générale
	BERNARD	Physique industrielle
	DUFAY J.	Astronomie
	NIGON	Zoologie expérimentale
	GAUTHIER H.	Géologie
	VIRET	Géologie
	WAUTIER	Zoologie
	CHOPIN	Chimie biologique
	CUEILLERON	Chimie
	BRACONNIER	Mathématiques
	EYRAUD Ch.	Chimie appliquée
	JAFFARD	Mathématiques

Professeurs sans Chaire

MM.	BOIDIN	Botanique
	BOUTILLIER	Minéralogie
	MESNARD	Physique
	DREUX	Chimie organique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire

Maîtres de Conférences

MM.	TEICHNER	Chimie industrielle
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PACHECO	Chimie biologique
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	PHILBERT	Physique nucléaire
	BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentalr S.P.C.N.
	PERES	Physiologie
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
Mle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY M.	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie

Maîtres de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

A Monsieur le Professeur PRETTRE

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En hommage respectueux et
reconnaissant.

A Monsieur le Professeur TEICHNER

En témoignage de ma
gratitude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550007_0028

A mes parents

A ma femme

A ceux qui me sont chers

En témoignage de mon
affection .

INTRODUCTION

La première observation du rôle joué dans une réaction de catalyse hétérogène par les propriétés adsorbantes de la masse de contact est due à LANGMUIR[1]. En 1931 Sir Hugh TAYLOR a clairement établi la distinction entre l'adsorption physique et la chimisorption sur la base des travaux de BENTON et WHITE ([2]), GARNER et KINGMAN ([3]) et TAYLOR et WILLIAMSON ([4]). La connaissance des structures cristallines devenant de plus en plus précise, il était naturel qu'une relation fut recherchée entre la géométrie d'une surface et son pouvoir adsorbant ou son activité catalytique vis à vis d'une espèce catalysée de géométrie connue ([5]). Néanmoins le succès de cette tentative d'interprétation est resté limité aux systèmes faisant intervenir des molécules de réactif de grandes dimensions pour lesquelles les facteurs stériques sont particulièrement importants ([6]). L'application aux problèmes de la catalyse hétérogène des conceptions physiques de l'état solide a permis de prendre en considération le facteur électronique. L'idée selon laquelle un transfert électronique entre le catalyseur et l'espèce adsorbée pouvait se produire au cours de la chimisorption a été appliquée par NYROP ([7]) à de nombreuses réactions catalytiques. L'étude des catalyseurs métalliques et oxydes semi-conducteurs a apporté à cette théorie des preuves expérimentales multiples et DOWDEN ([8]) a établi dès 1950 un parallélisme entre l'activité de certains de ces catalyseurs et leur structure électronique.

Nos recherches ont porté sur l'oxyde de zinc qui est un semi-conducteur de type n . Le réseau de cet oxyde comprend un excès d'ions zinc. Il est possible que cet excès de zinc corresponde à des lacunes d'oxygène, chacune de ces lacunes étant occupée

par deux électrons ([9])(fig. 1 a). Mais il est généralement admis, bien qu'il n'y ait pas de preuves expérimentales, que l'excès de zinc se trouve en position interstitielle dans le réseau (fig.1b). Ces deux processus peuvent d'ailleurs intervenir simultanément. A des températures suffisamment élevées, un équilibre s'établit entre l'oxyde de zinc et l'oxygène de la phase gazeuse, le zinc en excès pouvant migrer en position interstitielle

$$Zn^{++} + O^{--} \rightleftharpoons Zn_i + \tfrac{1}{2} O_2 \qquad (1)$$

Les atomes de zinc interstitiels sont susceptibles de perdre au moins un électron par ionisation thermique

$$Zn_i \rightleftharpoons Zn_i^{+} + e^{-} \qquad (2)$$

Ces électrons peuvent se déplacer quasi librement dans le réseau. La conductivité électrique est proportionnelle à leur concentration et à leur mobilité

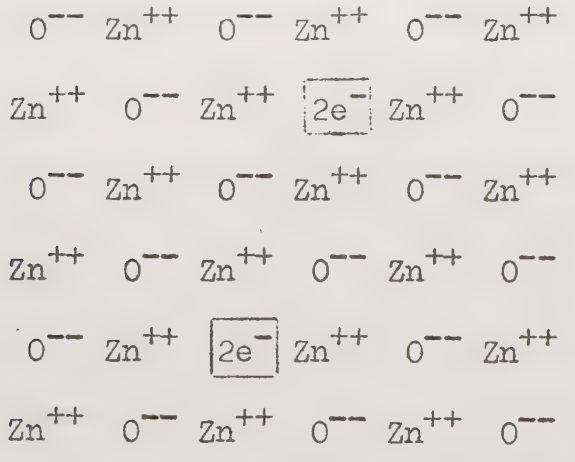


Fig. 1 a

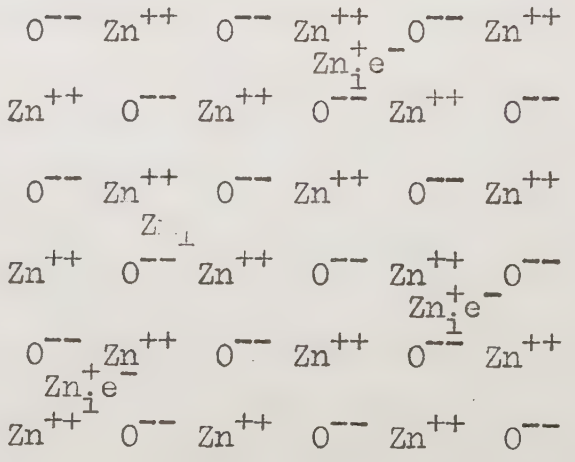


Fig. 1 b

Les mesures de conductivité montrent que l'équilibre(1) s'établit rapidement à 500°C. Le point de fusion de l'oxyde de zinc étant 2100°C environ et sa température de Tamman 900°C, il est douteux que l'équilibre précédent concerne toute la masse du cristal car à cette température la mobilité des défauts ioniques est trop faible pour que ceux-ci puissent diffuser rapidement dans le réseau.

L'équilibre des défauts n'est alors réalisé qu'à la surface du cristal, c'est-à-dire dans une couche dont l'épaisseur n'est que de quelques mailles cristallines et qui est précisément en cause dans les réactions catalytiques. La couche superficielle des cristaux d'oxyde de zinc peut donc être presque stoechiométrique et faiblement conductrice après une adsorption d'oxygène ou, au contraire, elle peut présenter des propriétés quasi métalliques après une activation sous vide sans que la composition de la masse solide change notablement.

Les propriétés électriques d'un oxyde semi-conducteur peuvent être modifiées par addition d'impuretés en quantité contrôlée. Comme il est mentionné plus haut, il existe dans l'oxyde de zinc une certaine concentration de zinc interstitiel en excès résultant de l'équilibre (1) et une concentration correspondante d'électrons de conductivité selon l'équilibre (2). Si un cation de valence supérieure à 2, tel que Ga^{+++}, est introduit dans le réseau de l'oxyde de zinc et prend la place d'un ion Zn^{++} en position régulière, la neutralité électrique ne peut être maintenue que si la relation suivante est observée ([10])

$$\text{cristal Zn O} + Ga_2O_3 \rightleftharpoons 2\, Ga^{+++}_{subst} + 2e^- + 2\, ZnO + \tfrac{1}{2}\, O_2$$

La pression d'oxygène restant constante, la concentration des électrons libres augmente avec la teneur en ions gallium substitués. Les équilibres 2 et 1 sont alors déplacés vers la gauche ce qui entraîne une diminution de la concentration en atomes de zinc interstitiels (fig. 2 a).

La substitution à un ion Zn^{++} en position régulière dans le réseau d'un cation de valence inférieure à 2, tel que Li^+, conduit à envisager la relation suivante ([10])

$$\text{cristal Zn O} + Li_2O \rightleftharpoons 2\, Li^+_{subst} - 2e^- + 2\, ZnO - \tfrac{1}{2}\, O_2$$

Si la pression d'oxygène est maintenue constante, la concentration des électrons libres diminue quand la teneur en ions lithium

substitués augmente. La concentration en ions zinc interstitiels augmente par suite du déplacement des équilibres 2 et 1 (fig.2 b).

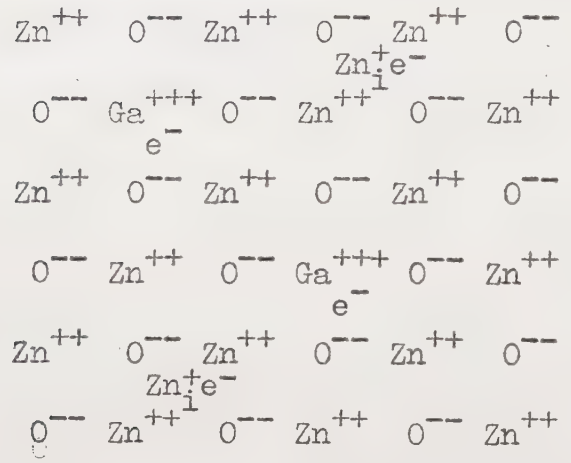


Fig. 2 a

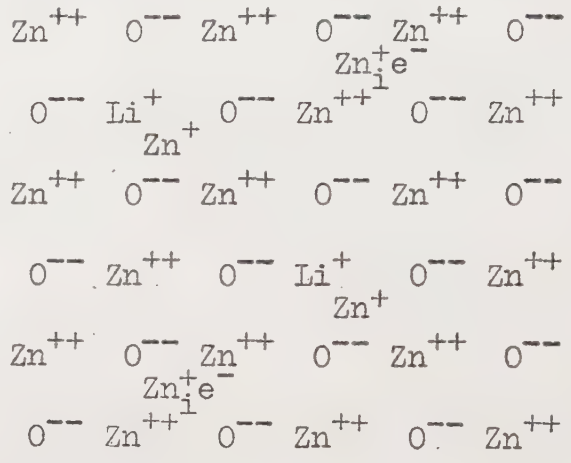


Fig. 2 b

L'addition d'ions mono ou trivalents modifie donc les propriétés semi-conductrices de l'oxyde de zinc dans des directions opposées. S'il est constaté que la vitesse d'une réaction effectuée sur ces catalyseurs varie également, il est logique de conclure que l'étape à vitesse déterminante de la réaction est en rapport étroit avec la composition non stoechiométrique de l'oxyde et ses propriétés électroniques.

Il apparaît dès à présent que la pureté du catalyseur est une condition nécessaire à l'étude de son activité en relation avec ses propriétés électroniques. D'autre part l'équilibre (1) met en évidence l'importance de la température de préparation de l'oxyde de zinc. L'oxyde se rapproche d'autant plus de la composition stoechiométrique qu'il a été obtenu à une température plus basse. Aussi les catalyseurs étudiés au cours de ce travail ont-ils été préparés par décomposition à 100°C d'un hydroxyde de zinc très pur.

Selon PRETTRE ([11]) l'élaboration d'un catalyseur doit faire l'objet d'une étude minutieuse. Il est nécessaire de :

1. Définir la composition chimique du solide à chaque instant.
2. Caractériser les phases constituant ce solide d'un bout à l'autre de son processus de fabrication.
3. Rassembler le maximum d'informations sur l'interface du solide.

Nous nous sommes donc proposé d'étudier dans la première partie de notre travail le mécanisme de la formation de l'oxyde de zinc par dissociation thermique de l'hydroxyde correspondant.

Dans la deuxième partie nous avons examiné l'activité de l'oxyde de zinc, pur ou "dopé" pour la réaction d'hydrogénation de l'éthylène. Par le terme "dopé" nous désignons l'oxyde contenant des ions substitués monovalents ou trivalents. Le mécanisme de la réaction précédente est mal connu. Dans son discours d'introduction au Premier Congrès International de Catalyse, Sir Eric RIDEAL ([12]) faisait observer qu'il avait lui-même proposé trois mécanismes possibles pour cette réaction et que, par conséquent, deux d'entre eux étaient certainement erronés. Considérant le nombre des travaux publiés sur ce même sujet, il mettait même en doute le troisième de ces mécanismes !

A notre connaissance la réaction d'hydrogénation de l'éthylène a rarement été étudiée sur des catalyseurs oxyde semi-conducteurs. L'emploi de ce type de catalyseur doit cependant, à la lumière de la théorie électronique de la catalyse, contribuer à élucider le mécanisme de cette réaction.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à Monsieur le Professeur PRETTRE notre respectueux attachement et notre reconnaissance pour la confiance qu'il nous a toujours témoignée.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur TEICHNER notre profonde gratitude pour les conseils judicieux

qu'il a su nous prodiguer tout au long de nos recherches, et nous voulons souligner la part importante qui lui revient dans l'interprétation de nos résultats.

Nous adressons également nos remerciements à Monsieur le Professeur Charles EYRAUD , qui a bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'appui matériel de la Société d'Electro Chimie, d'Electro Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à la Direction Générale de la Société, à la Direction des Services Centraux de Recherches et plus particulièrement à Monsieur LONG, Directeur à ces Services, qui a témoigné à notre égard une constante attention.

Nos remerciements vont également à Monsieur BESSON, Ingénieur à la Société Industrielle des Dérivés de l'Acétylène, qui a toujours suivi nos travaux avec beaucoup d'intérêt et dont les observations pertinentes des phénomènes de catalyse industrielle en présence d'oxyde de zinc ont conduit à définir le présent sujet de thèse.

Le concours de nos camarades de laboratoire, particulièrement B. ARGHIROPOULOS, R. MARCELLINI, R. RANC et P. RUÉ nous a été précieux en maintes occasions et il nous est agréable de leur dire ici notre amicale gratitude.

PREMIERE PARTIE

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATIERES PREMIERES

Chapitre I - Techniques Expérimentales Générales

Chapitre II - Matières Premières et Techniques Annexes.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES GENERALES

La décomposition de l'hydroxyde de zinc entraînant une diminution de poids du solide, il est logique d'utiliser une méthode thermogravimétrique pour suivre l'évolution de ce phénomène. La détermination précise des variations de poids en fonction du temps au cours de chauffages isothermes fournit les éléments nécessaires à l'analyse cinétique de la réaction. L'appareillage doit permettre l'emploi d'un vide poussé de manière à limiter certains phénomènes parasites comme la diffusion, l'adsorption et autres effets des gaz formés au cours de la réaction. De même la détermination gravimétrique d'isothermes d'adsorption physique ou chimique nécessite un appareil d'une étanchéité parfaite.

La réaction d'hydrogénation de l'éthylène s'accompagne d'une diminution de pression. La mesure des variations de pression en fonction du temps dans une enceinte réactionnelle à volume constant peut donc permettre l'étude cinétique de cette réaction. Mais en associant cette technique à la thermogravimétrie, il est également possible de suivre l'évolution pondérale de la masse de contact au cours de son élaboration, de son activation et éventuellement au cours de l'hydrogénation. L'appareillage doit alors comporter un système permettant le renouvellement des réactifs à la surface du catalyseur.

APPAREILLAGE

L'ensemble de l'appareillage est présenté sur la figure 3. Il comprend trois parties :

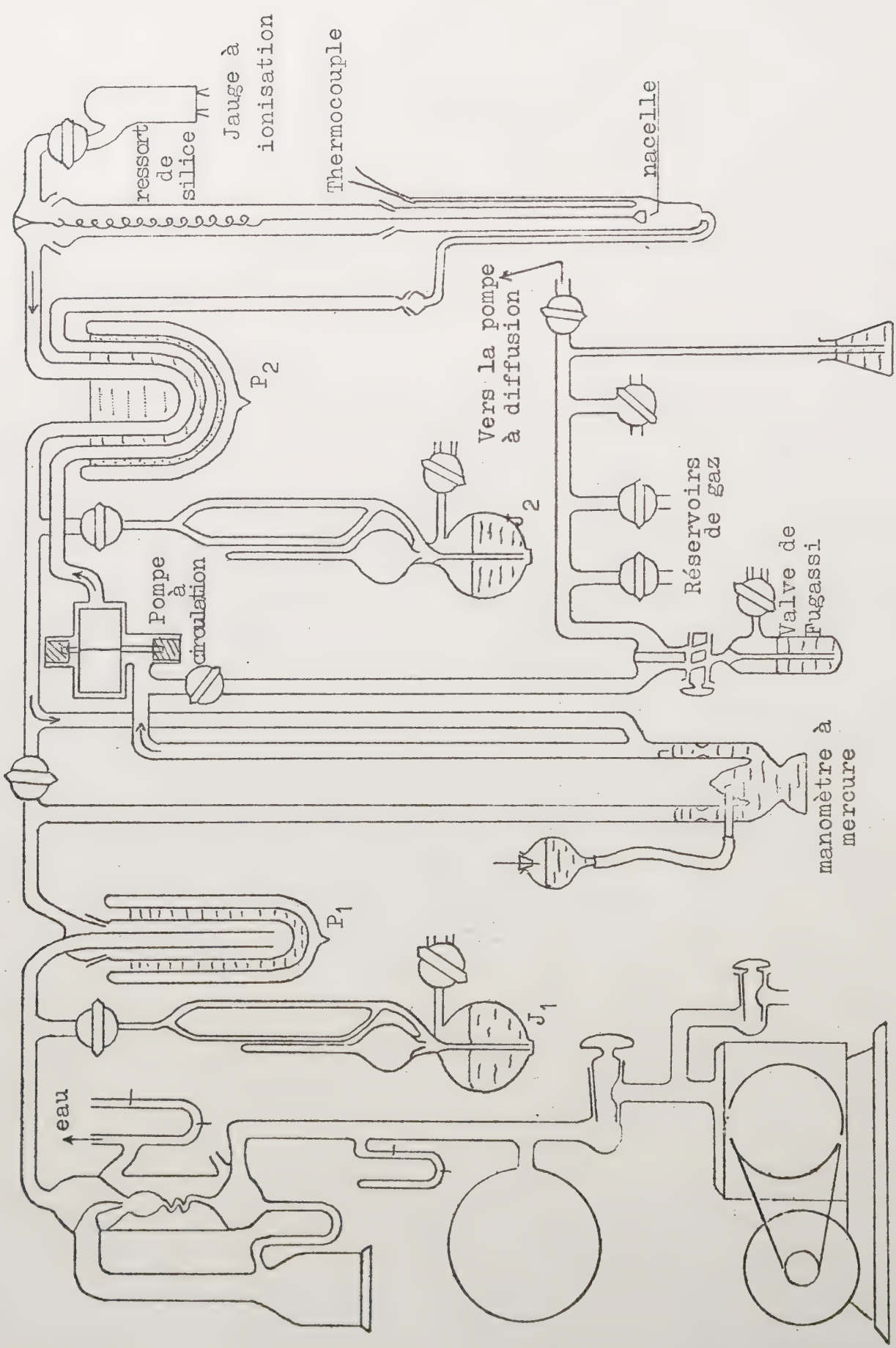

ressort de silice
Jauge à ionisation
Thermocouple
nacelle
Vers la pompe à diffusion
P_2
J_2
Pompe à circulation
Réservoirs de gaz
Valve de Pugassi
manomètre à mercure
P_1
J_1
eau

FIG. 3

1. Le groupe de pompage
2. La balance et le circuit réactionnel
3. Les dispositifs permettant le stockage des gaz et leur introduction dans l'enceinte de la balance.

1. Le groupe de pompage

Le groupe de pompage comprend une pompe à palettes, une pompe à diffusion de mercure, un ballon B servant de réserve de vide et des manomètres à contact assurant la sécurité en cas d'une fuite de l'appareil ou d'un refroidissement insuffisant de la pompe à diffusion. Un piège à azote liquide p_1 abaisse considérablement la pression des vapeurs condensables. La pression est mesurée à l'aide de la jauge de Mac Leod J_1 comportant un tube de compression de 0,5 mm de diamètre intérieur.

2. La balance et le circuit réactionnel

L'ensemble du dispositif thermogravimétrique comporte la balance proprement dite, le circuit réactionnel, les appareils permettant la détermination précise de la pression, la régulation thermique et la mesure des températures.

a) La balance

C'est une balance du type Mac BAIN ([13]). Deux ressorts ont été utilisés, le premier a une élongation d'environ 0,8 mm/mg et tolère une charge maximum de 500 mg, le second a une élongation d'environ 0,3 mm/mg et une charge maximum de 1 g.

b) Le circuit réactionnel

Le catalyseur est disposé dans la nacelle supportée par le ressort de silice. Etant donnée l'importance du volume de l'enceinte de la balance, il est nécessaire, pour conduire l'étude de cinétique de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène, de réaliser un dispositif qui assure le renouvellement des gaz sur le catalyseur afin d'éviter que la diffusion des réactifs ou du produit de l'hydrogénation constitue l'étape à vitesse déterminante. Le mélange gazeux circule dans le sens des flèches grâce à la

pompe centrifuge P représentée de manière plus détaillée sur la figure 4. La partie fixe ou corps de pompe est un cylindre de pyrex de 8 cm de diamètre et de 4 cm de hauteur. Ce cylindre est prolongé selon son axe par deux tubes de 20 mm de diamètre dont l'un sert de conduite d'arrivée des gaz. La canalisation d'échappement des gaz est un tube de 25 mm de diamètre fixé tangentiellement au corps de pompe. La partie mobile est constituée par quatre palettes carrées en pyrex, de 35 mm de côté, montées sur un axe vertical. La liaison entre les parties fixe et mobile se fait par l'intermédiaire de deux coussinets en téflon. La partie mobile est entrainée magnétiquement. Deux aimants permanents sont enrobés dans deux palettes opposées. Ils sont entrainés par deux autres aimants permanents mus par un moteur à l'extérieur de la pompe. Ainsi les gaz n'entrent en contact direct qu'avec le verre et le téflon. Celui-ci est facilement dégazable et résiste parfaitement aux hydrocarbures.

Il est important que la totalité des gaz participant à la réaction soit entrainée par la pompe à circulation de manière à ce que la concentration de chaque individualité soit la même dans tout le volume de l'enceinte réactionnelle. Aussi les volumes "morts" - c'est-à-dire les volumes où une fraction du mélange gazeux serait soustraite à l'action de la pompe - ont été limités autant que possible.

Les rodages et robinets se trouvant au contact de l'éthylène sont lubrifiés au moyen de graisse silicone, car la graisse Apiezon N qui est employée sur les autres parties de l'appareil dissout les vapeurs d'hydrocarbures.

c) Mesure de la pression

Un ensemble de trois instruments de mesure permet la détermination de la pression de 10^{-7}mm de mercure jusqu'à la pression atmosphérique: une jauge d'ionisation du type BAYARD-ALPERT dans le domaine de 10^{-7} à 10^{-3}mm de mercure, une jauge de Mac Leod de précision dans le domaine de 10^{-4} à 3 mm de mercure et un

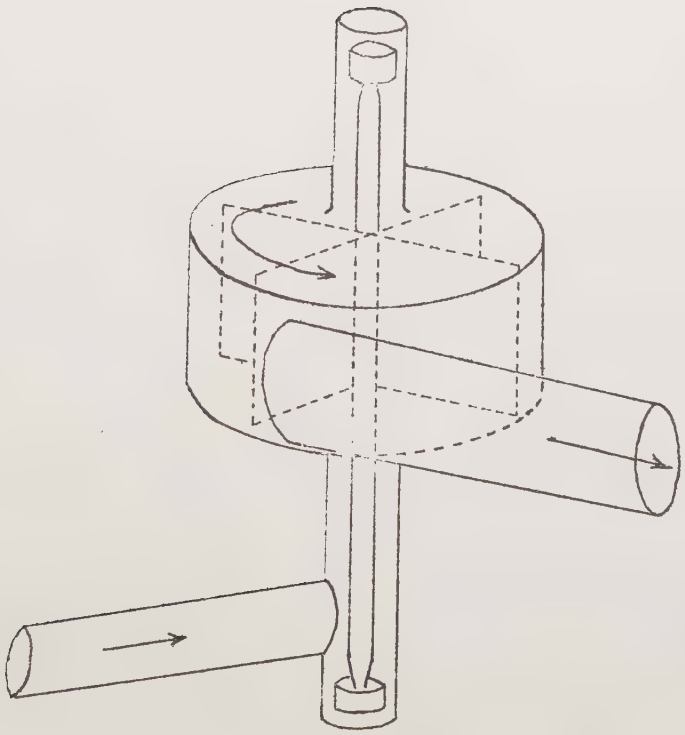


FIG. 4

manomètre à mercure dans le domaine de 2 mm à la pression atmosphérique. Une description détaillée de ces appareils a déjà été faite, notamment par MARCELLINI ([14]).

d) Régulation thermique et Mesure des températures

Le tube laboratoire contenant la nacelle porte-échantillon peut être placé dans un four, ou dans un vase Dewar, ce qui permet de le porter à des températures comprises entre -195°C et 1000°C.

Le four doit posséder une zone dans laquelle le gradient thermique est aussi faible que possible. En effet à une variation de poids de l'échantillon correspond une variation de l'élongation du ressort et par conséquent un déplacement vertical de la nacelle. Aussi le four a t-il été chemisé intérieurement avec une gaine en acier inoxydable de 5 mm d'épaisseur. Sur une longueur de 20 cm au voisinage du centre du four, le gradient de température est inférieur à 1°C.

La température est mesurée au moyen d'un thermocouple chromel-alumel dont la soudure chaude se trouve à l'intérieur du tube laboratoire au voisinage de l'échantillon. Deux raccords Kovar-pyrex assurent une sortie étanche par soudure à l'étain sur le kovar des fils du thermocouple. La soudure froide est maintenue à 0°C dans un bain de glace fondante.

La force électromotrice est mesurée au moyen d'un potentiomètre MECI type ESPM d'une sensibilité de 0,01 mV. Elle est enregistrée par un potentiomètre PHILIPS PR 2200 A/21 qui permet également la régulation de la température par l'intermédiaire du couple de mesure.

Il importe que la tension à mesurer ne comporte aucune composante alternative. Aussi est-il nécessaire de blinder le thermocouple sur toute sa longueur et en particulier dans le four en raison des phénomènes d'induction dûs à l'enroulement de la résistance chauffante.

Pour améliorer la qualité de la régulation à une température donnée, le four est alimenté par un système "tout ou peu". Le courant issu d'un autotransformateur rotatif est distribué dans le four par le régulateur soit directement, soit par l'intermédiaire d'un rhéostat.

Le dispositif qui vient d'être décrit permet de connaître la température et de la maintenir constante à un quart de degré près entre 50°C et 300°C.

En cas d'utilisation d'un bain cryostatique d'azote liquide, la température est mesurée à l'aide d'un thermomètre à pression de vapeur d'oxygène. Un long tube relié à un manomètre à mercure et contenant de l'oxygène pur à la pression atmosphérique est plongé dans l'azote liquide. Le manomètre indique alors la pression de vapeur de l'oxygène à la température de l'expérience. Il suffit de se reporter au diagramme donnant les variations de la tension de vapeur de l'oxygène en fonction de la température ([15]) pour avoir la valeur de celle-ci.

3. Les dispositifs permettant le stockage des gaz et leur introduction dans l'enceinte de la balance.

a) Stockage. Un certain nombre de gaz comme l'oxygène, l'hélium et le krypton sont fournis à la pression atmosphérique dans des ampoules de pyrex munies d'un marteau magnétique. Ces ampoules sont soudées directement sur la rampe à gaz qui porte également des ballons pouvant être remplis à partir de bouteilles de gaz comprimés. A cet effet un robinet à trois voies permet l'introduction des gaz après la purge des canalisations de raccordement de la bouteille. Il a été prévu une soupape à mercure qui limite à une atmosphère la pression de remplissage des ballons et qui sert de manomètre lors de la préparation de mélanges gazeux de composition déterminée.

b) Introduction des gaz dans la balance. Les gaz sont

introduits dans la balance au moyen d'une valve de Fugassi. Ce dispositif permet d'opérer dans un domaine de pressions très faibles et il préserve des effets qu'aurait sur un échantillon pulvérulent et sur le ressort de silice une introduction brutale des gaz dans une enceinte évacuée au préalable.

Le piège P_2 condense les vapeurs de mercure. Dans le cas de l'étude de l'hydrogénation de l'éthylène, ce piège est rempli d'un mélange de carboglace et d'acétone. Pour toutes les autres opérations l'efficacité de ce piège est augmentée par l'emploi d'un bain d'air liquide.

CHAPITRE II

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES ANNEXES

A - MATIERES PREMIERES

1- Hydroxyde de zinc pur

a) Mode de préparation

L'action d'une base telle que la soude sur des solutions de nombreux sels minéraux conduit à des précipités gélatineux d'hydroxydes, très difficiles à purifier. Afin de surmonter cette difficulté et d'obtenir un hydroxyde très pur et très divisé MERLIN et TEICHNER ([16]) pour préparer l'hydroxyde de nickel avaient eu recours à l'ammoniaque dont un excès complexe le sel de nickel. Il suffit d'évaporer l'excès d'ammoniac pour aboutir à l'hydroxyde pur sous forme de poudre cristalline. La même méthode s'est révélée inefficace dans le cas de l'hydroxyde de zinc. Le précipité obtenu contient en effet une proportion notable de l'anion du sel de zinc mis en oeuvre. Par contre la méthode décrite ci-dessous fournit de manière reproductible un hydroxyde de zinc très pur([17]).

70 g de chlorure de zinc pur RP sont dissous dans 1000 cm3 d'eau distillée. 1 cm3 d'acide chlorhydrique concentré permet d'obtenir une solution limpide. L'hydroxyde de zinc est précipité sous forme de gel par addition de 500 cm3 d'une solution de soude 2N. Le précipité, abondamment lavé, mais non débarrassé de tous les ions étrangers, est dissous dans 2000 cm3 d'ammoniaque RP concentré (10 N) étendue de 1500 cm3 d'eau distillée. La solution limpide obtenue est ensuite débarrassée de l'ammoniac par

ébullition sous pression réduite à une température inférieure à 50°C. En effet si cette dernière précaution n'est pas prise, la teneur en eau de l'hydroxyde précipité est inférieure à 1 H_2O par molécule Zn O (tableau 1). Le précipité blanc cristallin est lavé et séché sous vide jusqu'à poids constant.

Analyse : La "perte au feu" à l'air à 800°C correspond à la teneur Zn O, 1 H_2O . La teneur en ammoniac déterminée par la méthode micro-kjeldahl est de 0,02 %. La teneur en ions chlore est inférieure à la sensibilité de la réaction au nitrate d'argent car il ne se forme aucune trace de précipité avec ce réactif.

Le tableau 1 résume quelques propriétés des cristaux préparés par ébullition de la solution ammoniacale à différentes températures.

Tableau 1

Echantillon	Température de précipitation(°C)	Composition H_2O/Zn O	Surface Spécifique m^2/g	Diamètre (μ)
1	5	1,00	0,09	22
2	15	1,00	0,40	5
3	30	1,00	2,26	0,8
4	50	0,44	-	-
5	100	0,10	-	-

Les surfaces spécifiques ont été mesurées par adsorption d'éthylène à -195°C. Les diamètres moyens des grains supposés sphériques ont été calculés à partir de ces valeurs. Soient S la surface spécifique et ρ le poids spécifique de l'hydroxyde de zinc, le diamètre moyen des grains, D , est donné par la relation

$$D = \frac{6}{\rho S} \qquad (\rho = 3,05 \text{ g/cm3})$$

Il importe de souligner que, contrairement à l'hydroxyde

de nickel, l'hydroxyde de zinc se déshydrate, même en présence d'eau liquide, à partir de 50°C, en fournissant un solide plus ou moins hydraté. Les préparations précipitées en dessous de 50°C (Echantillons 1,2 et 3) bien que contenant toutes une molécule d'eau par molécule d'oxyde, sont constituées par des cristaux de taille différente. L'augmentation de la température de précipitation de 5° à 30°C accroît la vitesse de départ de l'ammoniac et diminue la durée de l'opération. Aussi les cristaux d'hydroxyde de zinc les plus fins sont ceux préparés à la température la plus élevée (tableau 1). Ce comportement est également différent de celui observé pour l'hydroxyde de nickel pour lequel le diamètre ne varie pas avec la température et la durée de la précipitation.

b) Analyse aux rayons X.

La structure de l'hydroxyde de zinc a été déterminée au moyen de la diffraction des rayons X par la méthode Debye-Scherrer. Le broyage de chacun des échantillons au mortier d'agate donne une poudre fine qui est fixée sur une fine aiguille de verre enduite de vaseline. L'appareil est équipé d'une anticathode en cuivre et le rayonnement K_β est éliminé par un filtre de nickel placé devant le collimateur. Les diagrammes de raies sont enregistrés sur film photographique et les distances interréticulaires sont calculées compte tenu du diamètre de la chambre utilisée qui est de 76,85 mm.

Les échantillons 1,2 et 3 fournissent des diagrammes identiques. La vitesse de précipitation est donc sans effet sur l'organisation cristalline du produit final.

La structure cristalline de l'hydroxyde de zinc en cristaux, de dimensions de l'ordre de 1 mm, préparé selon le procédé de DIETRICH et JOHNSTON ([18]), a été étudiée par COREY et WYCKOFF par la méthode du cristal tournant ([19]). Elle est orthorhombique et les paramètres de la maille sont a = 5,16, b = 8,53 , c =4,92Å, groupe spatial V4. A partir de ces données il est possible de

calculer les distances interréticulaires des différents plans cristallins (Tableau 2, 3^{e} colonne). En effet pour le système orthorhombique

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Il suffit donc, pour calculer les distances d , de donner aux indices h,k,l, toutes les valeurs entières de 0 à n (nous nous sommes limités à n = 7) en tenant compte des conditions limitant les possibilités de réflexion dans le groupe spatial V4. Ces conditions sont les suivantes :

Plan	hkl, 0kl, h0l, hk0	h00	0k0	00l
Condition	Aucune condition	h=2n	k=2n	l=2n

D'autre part, à partir des diagrammes de diffraction X de nos échantillons, les distances interréticulaires ont été calculées pour les cinquante premières raies (Tableau 2, 4^{e} colonne).

L'accord extrêmement satisfaisant entre les distances interréticulaires calculées d'après les données de COREY et WYCKOFF et les mêmes distances déduites des diagrammes de diffraction X de nos échantillons définit sans ambiguïté la structure cristalline de l'hydroxyde de zinc préparé selon le procédé qui vient d'être décrit.

A notre connaissance le diagramme de poudre de l'hydroxyde de zinc n'a pas été publié dans la littérature, si l'on excepte le travail de FEITKNECHT ([20]) où toutefois les distances interréticulaires ne sont pas données. Le tableau 2 fournit ces informations complémentaires.

Tableau 2

N° raie	h k l	d(Å) théorique	d(Å) observé	Intensité
1	110	4,42	4,41	FF
2	101, 200	4,26	4,26	F
3	011	3,56	3,54	f
4	111, 210	3,29	3,28	FF
5	201	3,22	3,19	F
6	211	2,73	2,71	F
7	020	2,58	2,57	f
8	002, 301, 120	2,46	2,45	F
9	102	2,36	2,35	f
10	021	2,28	2,28	F
11	121, 220, 012, 311	2,22	2,20	F
12	202, 400, 112	2,14	2,14	F
13	221	2,01	2,01	ff
14	401, 212, 410	1,97	1,96	f
15	320	1,91	1,90	f
16	302	1,86	1,85	f
17	411	1,83	1,815	fff
18	022, 321	1,78	1,775	fff
19	122, 312	1,75	1,74	F
20	420, 130	1,68	1,68	fff
21	222	1,64	1,64	F
22	103, 402, 510, 031	1,61	1,605	f
23	131, 230	1,59	1,57	F
24	013, 421	1,56	1,55	F
25	511, 412, 113, 203	1,54	1,53	F
26	231, 322	1,51	1,50	ff
27	330, 213	1,47	1,465	ff
28	520, 600, 303	1,42	1,415	f
29	331, 032, 023, 502	1,405	1,40	f
30	132	1,39	1,385	f
31	610, 313, 521, 422, 123, 601	1,37	1,36	F
32	512	1,35	1,345	fff
33	430, 232	1,33	1,33	ff
34	223	1,315	1,31	F
35	431, 040	1,29	1,285	f
36	332,413	1,26	1,255	f
37	041, 620, 323	1,24	1,24	f
38	141, 240, 522, 004, 602	1,23	1,23	ff
39	104	1,22	1,215	fff
40	014, 241, 612	1,20	1,195	f
41	033, 114, 710, 701, 503, 204	1,185	1,18	f
42	531, 432, 133, 340	1,175	1,17	f
43	711, 513, 214	1,15	1,15	ff
44	233, 341, 042	1,14	1,14	ff
45	142, 304	1,13	1,125	fff
46	622, 024	1,11	1,105	f
47	440, 242, 314, 720, 124	1,10	1,10	f
48	630, 333	1,095	1,09	fff
49	532	1,085	1,08	fff
50	441, 721, 523, 224, 603	1,075	1,07	F

2- Oxyde de zinc contenant des quantités déterminées de cations étrangers.

Le dopage des catalyseurs oxydes semi-conducteurs comme l'oxyde de zinc ou l'oxyde de nickel par des cations tels que Li^+ et Ga^{+++} est généralement réalisée par chauffage du mélange des nitrates correspondants à des températures voisines de 1000° C ([21 à 25]). Ce traitement permet la formation de solutions solides et les ions Li^+ et Ga^{+++} pénètrent ainsi dans le réseau cristallin de l'oxyde. Mais les substitutions de cations qui sont susceptibles de modifier l'activité du catalyseur sont surtout celles qui se font au niveau de sa surface. Or le procédé précédent intéresse toute la masse des cristaux du catalyseur.

D'autre part le traitement thermique précédent provoque un frittage qui affecte sensiblement la texture du catalyseur et en particulier sa surface spécifique.

Pour remédier à ces inconvénients il faut rechercher une méthode de dopage à des températures suffisamment basses pour que les substitutions n'affectent que la surface des cristaux et ne diffusent pas à l'intérieur du réseau.

La méthode qui va être décrite a permis de modifier en des sens opposés les propriétés électroniques de surface de l'oxyde de zinc par addition d'ions Li^+ et Ga^{+++}.

78 mg de lithine Li OH en solution dans 50 cm3 d'eau distillée sont ajoutés à 10 g d'hydroxyde de zinc pur. Le mélange est ensuite séché sous vide. De même 284 mg d'oxyde de gallium Ga_2O_3 en solution ammoniacale sont ajoutés à 10 g d'hydroxyde de zinc pur et le mélange est évaporé à sec sous pression réduite.

ARGHIROPOULOS ([26]) a étudié la conductivité de ces échantillons et de l'oxyde de zinc pur après différents traitements thermiques sous vide et dans l'oxygène.Le Tableau 3 donne les valeurs en ohms de la résistance de ces échantillons à 150°C après un traitement de 14 heures à 250°C sous vide d'une part et sous

150 mm d'oxygène d'autre part.

Tableau 3

Echantillon	$R_{150°}\ \Omega$ sous vide	$R_{150°}\ \Omega$ sous 150 mm O_2
Zn O (Li)	6320	5.10^{12}
Zn O	63,1	$2,5.10^{11}$
Zn O (Ga)	45,1	$4.\ 10^{8}$

Il s'avère que dans les deux cas l'oxyde renfermant du lithium Zn O (Li) est plus résistant que l'oxyde pur Zn O, lui-même étant plus résistant que l'oxyde renfermant du gallium Zn O (Ga).

Ce résultat montre que les propriétés électroniques de la surface de l'oxyde de zinc ont été modifiées par l'introduction des ions Li^{+} et Ga^{+++} conformément à la théorie exposée au début de ce mémoire.

B - TECHNIQUES ANNEXES : Mesure des surfaces spécifiques.

Parmi les nombreuses méthodes de détermination des surfaces spécifiques, la plus satisfaisante pour les solides finement divisés semble être celle de BRUNAUER, EMMET et TELLER ([27]).

Cette méthode a reçu de nombreuses applications qui diffèrent entre elles par la nature de l'adsorbat (azote, krypton, argon, éthylène....) et par la technique de mesure des quantités adsorbées qui peut être gravimétrique ou volumétrique.

La plupart de nos mesures de surfaces spécifiques ont été faites gravimétriquement, à l'aide de la balance Mc.Bain, en utilisant comme adsorbat le krypton et comme bain thermostatique l'azote liquide. Parmi les différents adsorbats énumérés ci-dessus le krypton est celui qui conduit aux mesures les plus sensibles. En effet la section σ_m de la molécule de krypton à l'état adsorbé

à la température de l'azote liquide a pour valeur 20,8 $\mathring{A}^2$ ([28]). Un mètre carré de l'adsorbant est recouvert par $\frac{10^{20}}{20,8}$ molécules de krypton. Le poids de krypton adsorbé sur 1 m^2 est donc:

$$\frac{10^{20}}{20,8} \cdot \frac{83,80}{6,023 \times 10^{23}} = 0,669 \cdot 10^{-3} \text{ gramme}$$

Les valeurs correspondantes trouvées pour l'argon et l'azote sont respectivement:

$$0,484 \cdot 10^{-3} \text{ g} \quad \text{et} \quad 0,287 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

La pression de vapeur saturante du krypton liquide à la température de l'azote liquide est déterminée par extrapolation de la courbe donnant la tension de vapeur du krypton en fonction de la température ([29]). La mesure expérimentale de la pression de vapeur saturante du krypton solide permet de déterminer la température du bain thermostatique ([30]).

Toutefois cette technique ne permet pas la mesure des surfaces inférieures au mètre carré. Aussi pour l'étude des échantillons d'hydroxyde de zinc, une technique volumétrique faisant intervenir l'adsorption d'éthylène à la température de l'azote liquide a dû être mise en oeuvre ([31] à [34]).

DEUXIEME PARTIE

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE DECOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE ZINC

Chapitre I - Généralités

Chapitre II - Etude cinétique de la dissociation thermique de l'hydroxyde de zinc sous vide

Chapitre III - Etude cinétique de la dissociation thermique de l'hydroxyde de zinc sous atmosphère contrôlée.

CHAPITRE I

GENERALITES

1 - Mécanisme de la réaction de décomposition thermique d'un solide cristallin.

Il est généralement admis que la décomposition d'un solide est un phénomène qui se produit essentiellement suivant un mécanisme d'interface. Ce caractère a été mis en évidence par LANGMUIR ([35]). L'interface se développe à partir de germes formés sur la surface du grain, englobe plus ou moins rapidement la surface externe des grains et progresse vers l'intérieur de ceux-ci ([36]). La vitesse de la réaction est alors déterminée par la progression de l'interface.

MAMPEL ([37]) a fait une étude mathématique de la réaction de décomposition d'un solide microcristallin. Selon cet auteur, la réaction peut être décomposée en trois étapes.

1- Au cours de la période de nucléation la fraction du produit décomposé est proportionnelle à la quatrième puissance du temps.

2- Pendant l'étape ultérieure la réaction se développe suivant la relation

$$\left(\frac{W}{W_o}\right)^{1/3} = 1 - \frac{v}{r}\,t \qquad (6)$$

W est la quantité de produit non encore décomposée au temps t et W_o la quantité totale susceptible de se décomposer à la température de l'expérience. $\frac{W}{W_o}$ représente alors la fraction n'ayant pas réagi au temps t. v est la vitesse de progression de l'interface et r le rayon moyen des grains.

3- La dernière période obéit à la loi cinétique

$$\log \frac{W}{W_o} = - k\, t + C^{te}$$

MAMPEL fait remarquer que l'équation (6) correspond à l'étape la plus importante de la réaction. Par différenciation de cette expression nous obtenons :

$$-d\left(\frac{W}{W_o}\right)/dt = k' \left(\frac{W}{W_o}\right)^{2/3}$$

Cette équation exprime que l'ordre en fonction du temps est 2/3. Un raisonnement simple permet de retrouver ce résultat. Supposons que chaque grain de l'échantillon soit assimilable à une sphère de rayon r_o et de volume V_o, et que l'interface réactionnelle progresse avec une vitesse constante a . A l'instant t , le volume non encore décomposé est

$$V = 4/3 \ \pi r^3$$

et le rayon correspondant est :

$$r = r_o - a\, t$$

Pendant le temps dt le rayon diminue donc de :

$$dr = - a\, dt$$

et la diminution correspondante du volume est

$$dV = 4 \pi r^2 \, dr$$

$$dV = - 4 \pi r^2 \, a \, dt$$

$$\frac{dV}{dt} = - 4 \pi r^2 \, a \quad = - K_1 \, V^{2/3}$$

Le volume étant proportionnel à la masse, il vient:

$$\frac{dM}{dt} = - K_2 \, M^{2/3}$$

et en désignant par $\frac{W}{W_o}$ la fraction de l'échantillon n'ayant pas réagi au temps t , nous retrouvons l'expression donnée par MAMPEL

$$-d\left(\frac{W}{W_o}\right)/dt = k' \left(\frac{W}{W_o}\right)^{2/3}$$

De nombreux travaux concernant la cinétique de réactions de décomposition de solides cristallisés font apparaître la valeur 2/3 pour l'ordre en fonction du temps. C'est le cas de la déshydratation de la brucite effectuée par RAZOUK ([38]) de la décomposition du carbonate de nickel ([39]) et de celle de la dolomie étudiée par GREGG, BRITTON et WINSOR ([40]). Ces derniers auteurs trouvent un ordre variant de 0,50 à 0,90. Ils expliquent l'écart à la valeur idéale 2/3 en discutant certaines causes d'erreur comme l'autorefroidissement pouvant provenir de l'endothermicité de la réaction, la recombinaison avec l'anhydride carbonique à l'interface réactionnelle et la vitesse de nucléation qui, si elle est lente, peut déterminer la vitesse de la réaction. ZAWADSKI ([41]) observe l'ordre 2/3 pour la décomposition du carbonate de zinc à condition d'opérer avec une faible épaisseur de produit. Le même résultat est obtenu dans les mêmes conditions par BIRCUMSHAW et EDWARDS([42]) pour la décomposition du formiate de nickel. BACHELARD ([43]) trouve également l'ordre 2/3 aussi bien pour la déshydratation du formiate de nickel hydraté que pour la décomposition de ce sel, les deux réactions se produisant successivement à des températures différentes.

BARRET ([44]) observe de même cette valeur 2/3 de l'ordre en fonction du temps pour la décomposition du bromure cuivrique $Cu\ Br_2$ et celle de certains ammoniacates comme $Ca\ Br_2,\ NH_3$. Toutefois, selon cet auteur, l'assimilation des grains d'une substance pulvérulente à des sphères ne permet de donner une explication de la valeur 2/3 de l'ordre que dans un nombre trop restreint de cas. Les objections soulevées à ce sujet sont discutées à la fin de ce chapitre. BARRET envisage alors une nouvelle hypothèse sur la progression de la réaction à l'échelle du tas. Le déplacement à vitesse uniforme de l'interface réactionnelle à partir de la surface extérieure de l'échantillon peut expliquer la valeur 2/3 de l'ordre si la diffusion du produit gazeux de la réaction dans les espaces intergranulaires est nulle et si la forme du tas est telle que les normales à l'interface initiale soient

approximativement concourantes à l'intérieur du tas. Le volume ainsi défini est nécessairement une sphère ou un secteur sphérique. De telles conditions font que le domaine d'application de cette hypothèse semble limité à des cas particuliers.

TEICHNER, MARCELLINI et RUÉ (45) ont étudié la cinétique de la réaction de déshydration de l'hydroxyde de nickel. Ces auteurs ont montré que la réaction admet un ordre en fonction du temps qui dépend de la forme de la nacelle contenant l'échantillon. En effet sous un vide poussé et pour un échantillon d'une épaisseur importante, il existe une forte impédence au passage de la vapeur d'eau à travers le produit non dissocié. Dans des expériences effectuées en nacelle cylindrique (ordre 0) et en nacelle cônique (ordre 2/3 apparent) les auteurs ci-dessus ont mis en évidence l'existence d'une interface réactionnelle se déplaçant à vitesse constante du haut en bas de l'échantillon. Dans le cas particulier de l'emploi d'une nacelle cônique, l'ordre 2/3 observé sous vide s'explique par la loi de la variation en fonction du temps de la masse de produit restant à décomposer. Cette loi est liée au déplacement vertical de l'interface réactionnelle plane et visible ([46]) et à la géométrie de la nacelle. BARRET envisage l'exemple de la nacelle cônique comme une illustration de la validité de son hypothèse en précisant toutefois que la surface initiale du produit doit être assimilée à la calotte découpée par le cône sur la sphère centrée au sommet du cône.

MARCELLINI ([14]) observe l'ordre 2/3 pour la dissociation de l'hydroxyde de nickel lorsque l'échantillon est disposé dans une nacelle plate de 20 mm de diamètre selon une couche d'une épaisseur inférieure à 1 mm. Dans ce cas il ne peut plus s'établir de gradient de pression de vapeur d'eau entre le produit non décomposé et le produit dissocié. La réaction intéresse simultanément tous les grains de l'échantillon et les résultats cinétiques indiquent que cette décomposition se fait selon le processus classique décrit au début de ce chapitre.

Les objections soulevées par BARRET à propos de ce mécanisme concernent la dispersion des particules constituant l'échantillon.

1 - Si la poudre étudiée est monodispersée, l'ordre 2/3 est vérifié à condition que la progression des interfaces ait lieu rigoureusement en phase dans tous les grains. Cela suppose une diffusion parfaite dans tout l'espace intergranulaire.

Cette remarque est justifiée mais il faut noter que la condition posée ici est satisfaite lorsque l'échantillon étudié est disposé sous une faible épaisseur dans une nacelle large à fond plat.

2 - Si la poudre étudiée est constituée par des particules de taille différente, l'ordre 2/3 est vérifié à condition qu'à chaque instant les interfaces réactionnelles de tous les grains soient homothétiques de leurs surfaces extérieures par rapport au centre de chaque sphère, le rapport d'homothétie étant le même pour toutes les particules. Cette dernière condition implique que les vitesses radiales de propagation de l'interface sont d'autant plus grandes que les grains sont plus gros. Cela est peu vraisemblable.

En toute rigueur cette remarque est également justifiée. Néanmoins il convient d'étudier l'influence de l'hétérogénéité de la taille des particules sur les constantes cinétiques définies par le mécanisme de décomposition à l'échelle du grain, en supposant que la vitesse radiale de propagation de l'interface est constante. Ce travail a été fait par M.T. TRAMBOUZE et B. IMELIK ([47]) pour des dispersions caractérisées par une distribution normale ou de Gauss d'une part et par une distribution logarithmique normale d'autre part. Une distribution normale ou de Gauss se rencontre fréquemment pour des produits préparés par précipitation tandis que les distributions logarithmiques normales caractérisent souvent les dispersions obtenues par broyage ([48]). Il résulte de l'étude des auteurs ci-dessus que si la cinétique d'ordre 2/3 est sensible à une distribution de la taille des particules, une dispersion de

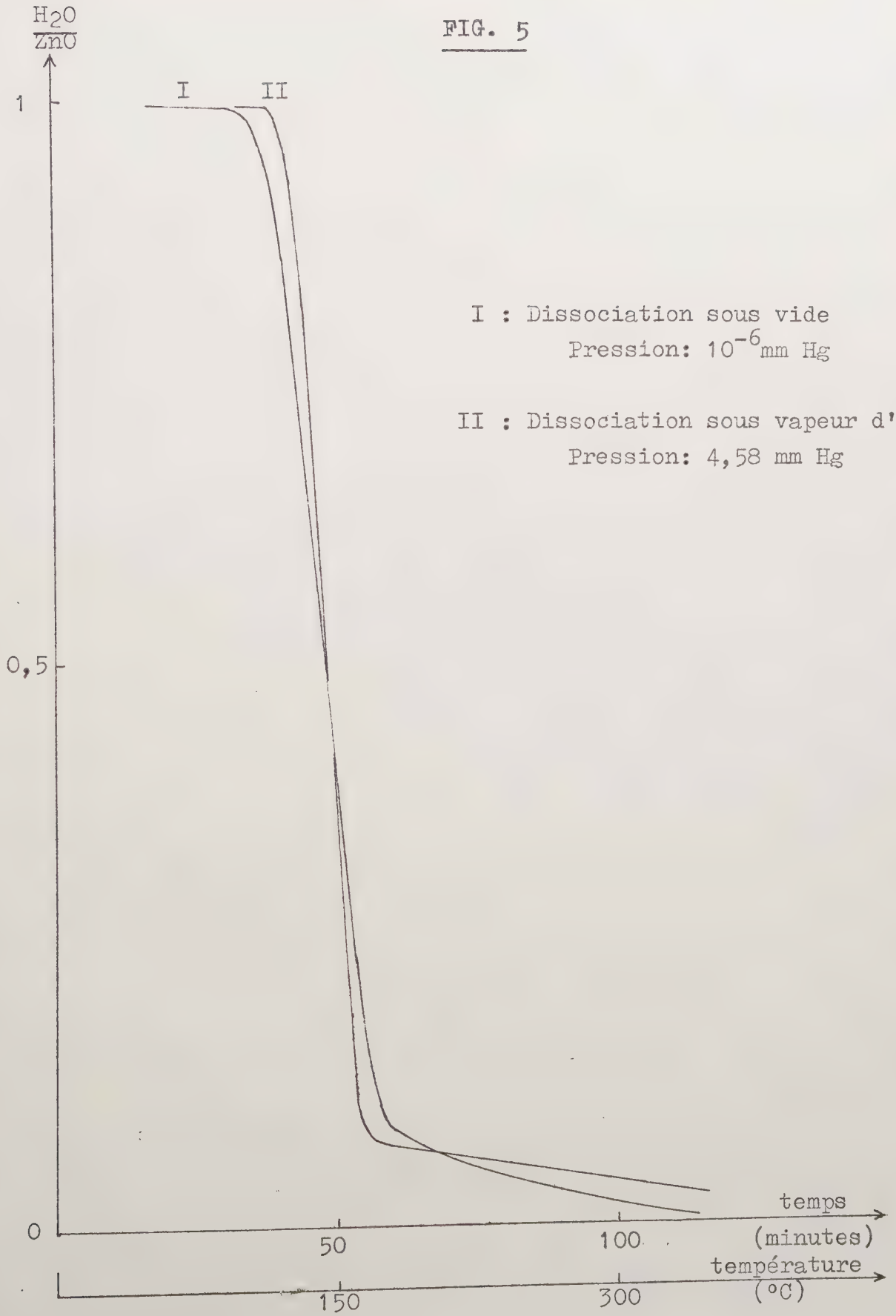
forme normale ou de Gauss n'a qu'une faible influence et conduit à des représentations de $\left(\frac{W}{W_o}\right)^{1/3}$ en fonction du temps pouvant être assimilées d'une manière correcte à des droites jusqu'à des valeurs de $\frac{W}{W_o}$ voisines de 0,2. Pour les valeurs inférieures les courbes $\left(\frac{W}{W_o}\right)^{1/3} = f(t)$ présentent une cassure plus ou moins brusque suivant la dispersion. TRAMBOUZE et IMELIK suggèrent alors que l'écart à la loi théorique souvent observé en fin de réaction est une conséquence de l'hétérogénéité de la taille des particules Par ailleurs il a été montré qu'une dispersion modérée n'avait pas d'influence notable sur l'énergie d'activation apparente d'une réaction.

L'étude de la réaction de décomposition de l'hydroxyde de zinc a été entreprise dans le double but de vérifier si cette réaction obéit à la loi cinétique d'ordre 2/3 observée pour un grand nombre de solides minéraux et de préciser le mécanisme de la formation de l'oxyde de zinc.

2 - Etude de la dissociation de l'hydroxyde de zinc

Sous une pression de 10^{-6}mm de mercure, l'hydroxyde de zinc, soumis à une montée linéaire de température de 3°C par minute, commence à se dissocier à 80°C (Fig. 5 courbe I). Sous une pression de 4,58 mm de vapeur d'eau la température de dissociation commençante est plus élevée; elle est d'environ 90°C(Fig.5 courbe II). Il faut noter que la pente de la courbe II est supérieure à celle de la courbe I ce qui exprime que la dissociation se fait plus rapidement en atmosphère de vapeur d'eau que sous vide. De même il apparaît que la limite de la réaction n'est pas la même sous vide et sous vapeur d'eau. Les dernières traces d'eau sont retenues énergiquement et ne sont éliminées qu'à température élevée. Ces résultats seront vérifiés par l'étude isotherme de la réaction.

FIG. 5



I : Dissociation sous vide
Pression: 10^{-6} mm Hg

II : Dissociation sous vapeur d'eau
Pression: 4,58 mm Hg

La cinétique de la réaction de dissociation de l'hydroxyde de zinc a été étudiée dans un domaine de température où la vitesse de la réaction est aisément mesurable, de 80°C à 120°C. La nacelle porte-échantillon est une nacelle à fond plat de 20 mm de diamètre, le produit étant disposé selon une couche uniforme dont l'épaisseur n'excède pas 1 mm. Une première série d'expériences a été réalisée sous un vide dynamique de 10^{-6} mm de mercure de manière à éliminer autant que possible l'influence de la vapeur d'eau engendrée. En vue d'apprécier l'influence de la vapeur d'eau sur la vitesse de la réaction, nous avons répété nos expériences en établissant dans l'enceinte réactionnelle une pression constante de vapeur d'eau de 4,58 mm de mercure, tension de vapeur de la glace fondante. Enfin une troisième série d'expériences a été réalisée en effectuant la dissociation en atmosphère d'hélium. L'excellente conductibilité thermique de ce gaz doit permettre de supprimer les erreurs éventuelles dues à l'autorefroidissement.

3 - Dépouillement des courbes cinétiques.

En reprenant les notations précédentes, les résultats d'une étude cinétique peuvent être exprimés par l'équation

$$\left(\frac{W}{W_o}\right)^n = - k\, t + a$$

où n et a sont des constantes pour une réaction donnée.

La forme différentielle de l'équation précédente s'écrit

$$-d\left(\frac{W}{W_o}\right)/dt = k' \left(\frac{W}{W_o}\right)^{1-n} \qquad (8)$$

où $k' = k/n$ est la constante de vitesse et $(1-n)$ l'ordre de la réaction.

L'équation (8) peut s'écrire sous forme logarithmique :

$$\log\left[- d\left(\frac{W}{W_o}\right)/dt\right] = \log k' + (1-n) \log \frac{W}{W_o} \qquad (9)$$

En portant $\log\left[- d\left(\frac{W}{W_o}\right)/ dt\right]$ en fonction de $\log \frac{W}{W_o}$ on

obtient une droite de pente (1-n) et d'ordonnée à l'origine log k' - Nous accédons ainsi à l'ordre et à la constante de vitesse de la réaction. La courbe intégrale (7) permet la vérification de ces résultats.

Comme $\frac{W}{W_o}$ est égal à l'unité au temps 0, il pourrait sembler en première approximation que la constante de vitesse ou vitesse initiale, définie précédemment est identique à la vitesse spécifique. Il est effectivement possible de confondre ces deux quantités si l'étude cinétique est effectuée avec un seul échantillon d'une surface spécifique déterminée. Mais lorsqu'il s'agit de comparer les vitesses de dissociation d'échantillons présentant des surfaces spécifiques différentes, la nature même du mécanisme de dissociation qui fait intervenir le déplacement (et la diminution) de l'interface réactionnelle exige de prendre en considération la vitesse initiale ramenée à l'unité de surface. Un tel paramètre devient alors vitesse spécifique dans les réactions d'interface.

En désignant par K la vitesse spécifique, E_a l'énergie d'activation de la réaction, A le facteur de fréquence, R la constante des gaz parfaits, et T la température absolue, l'équation d'Arrhénius s'écrit

$$K = A \; e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

ou bien, sous forme logarithmique

$$\log K = -\frac{E_a}{RT} + \log A \; . \qquad (10)$$

La courbe représentant log K en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite dont la pente conduit à l'énergie d'activation de la réaction. L'équation (10) permet alors de calculer le facteur de fréquence ou facteur pré-exponentiel A .

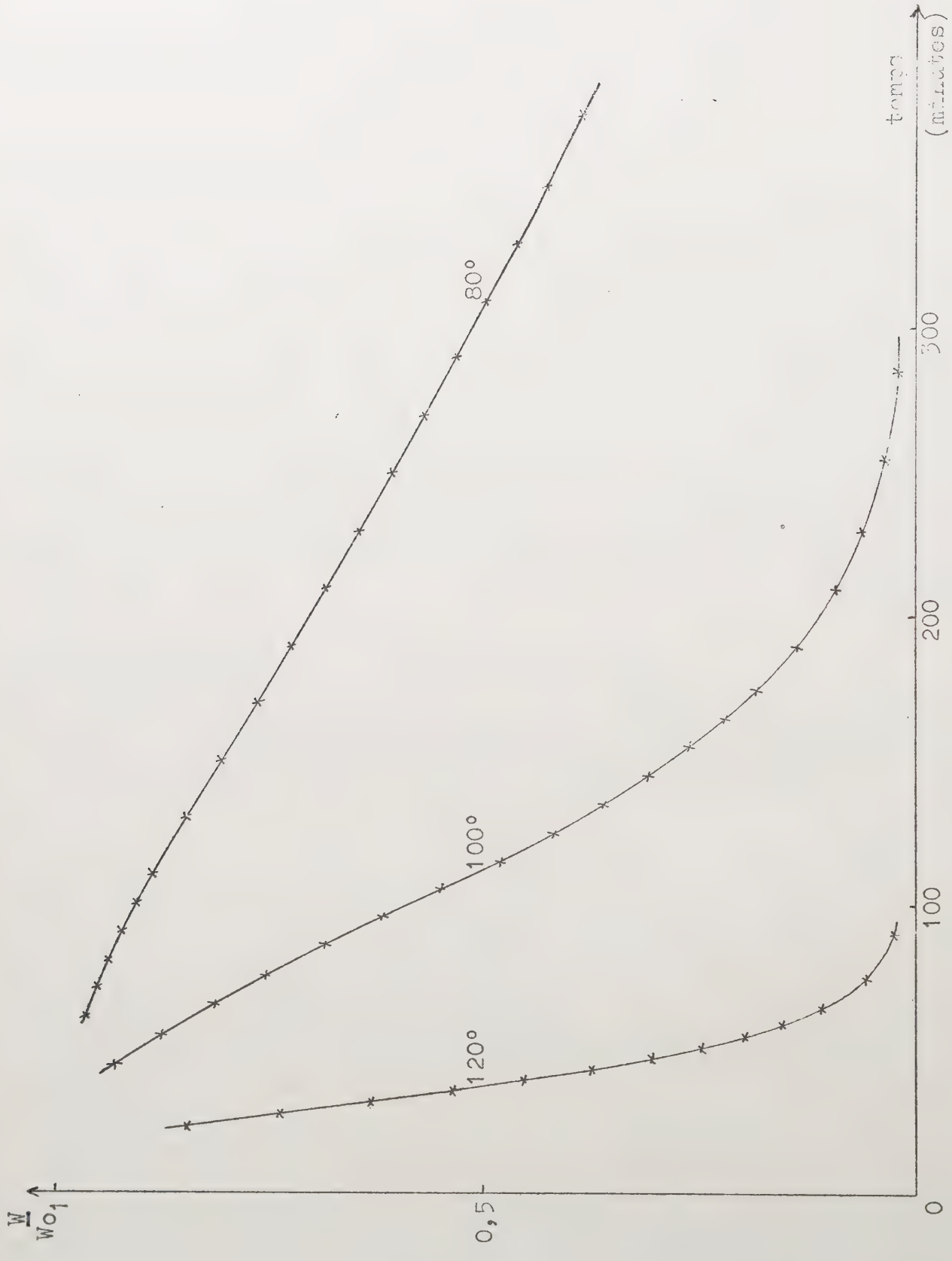


FIG. 6

CHAPITRE II

ETUDE CINETIQUE DE LA DISSOCIATION THERMIQUE DE L'HYDROXYDE DE ZINC SOUS VIDE

Deux échantillons d'hydroxyde de zinc préparés à des températures différentes ont été soumis successivement à l'expérience :

Echantillon I : Température de précipitation 5°C
Surface spécifique 0,09 m^2/g

Echantillon II : Température de précipitation 30°C
Surface spécifique 2,26 m^2/g

Echantillon I

L'étude cinétique de la réaction a été faite à 80°,100° et 120°C sous une pression de 10^{-6}mm de mercure. Les courbes de la figure 6 représentent pour chacune de ces températures les variations en fonction du temps de la fraction non décomposée de l'échantillon, $\frac{W}{W_o}$. La détermination de la valeur de la tangente en chaque point de ces courbes donne la vitesse de la réaction, $-\left[d\left(\frac{W}{W_o}\right)/dt\right]$, à chaque instant.

Considérons sur une courbe $\frac{W}{W_o} = f(t)$ trois points A,B et C correspondant respectivement aux temps $t - \Delta t$, t et $t + \Delta t$ (fig.7). La valeur de la tangente en B peut être assimilée à la pente de la sécante A C . Cette méthode permet de calculer des valeurs approchées de la vitesse de la réaction pour tous les points expérimentaux. Les valeurs ainsi trouvées sont portées dans un diagramme représentant les variations de la vitesse en fonction du temps (fig.8). Le tracé de la courbe continue passant le plus

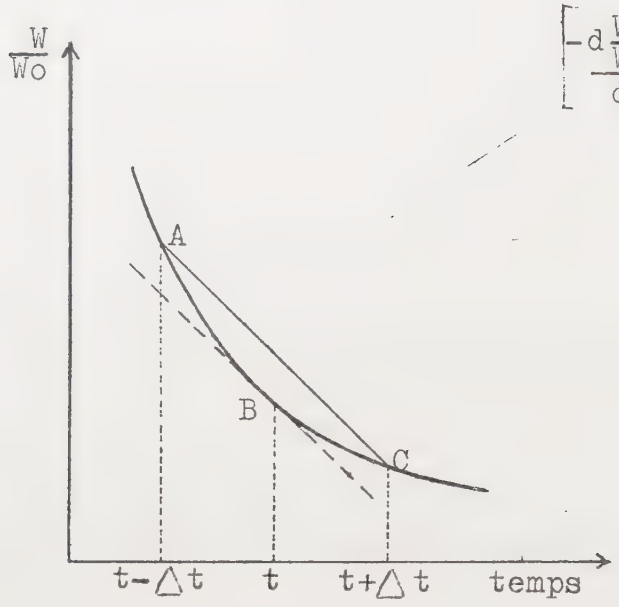


FIG. 7

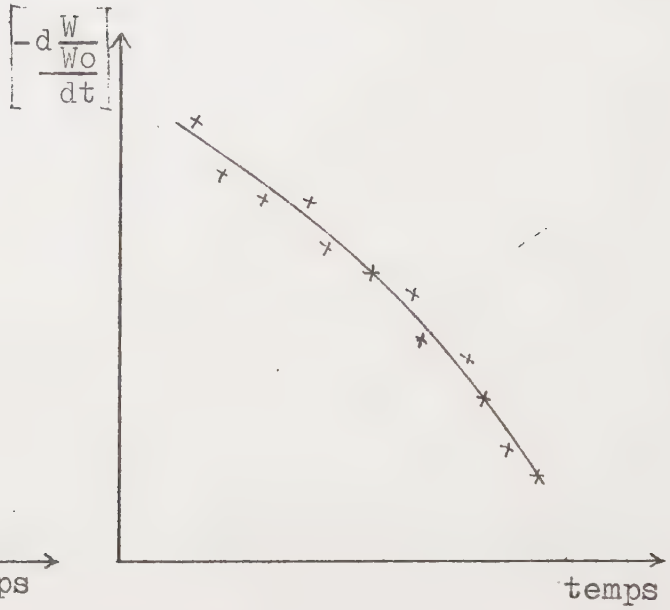


FIG. 8

près possible des points portés sur le diagramme précédent permet de déterminer les valeurs de la vitesse de la réaction qui sont utilisées dans les calculs ultérieurs.

Il a été montré que la vitesse instantanée, $-\left[d\left(\frac{W}{W_o}\right)/dt\right]$, et la fraction non décomposée de l'échantillon au temps t, $\frac{W}{W_o}$, sont liées à l'ordre (1-n) et à la constante de vitesse k' d'une réaction, à une température donnée, par l'équation 9 rappelée ci-dessous :

$$\log\left[-d\left(\frac{W}{W_o}\right)/dt\right] = \log k' + (1-n)\log\frac{W}{W_o} \qquad (9)$$

Les courbes de la figure 11 obtenues en portant le logarithme de la vitesse instantanée en fonction du logarithme de la fraction non décomposée de l'échantillon devraient alors permettre de déterminer les constantes cinétiques cherchées. Mais l'examen de ces diagrammes montre qu'une seule loi générale exprimée par l'équation 9 ne s'applique pas à la totalité de la dissociation. Cette réaction peut être décomposée en trois parties:

1- Dans une première étape, observée à 80° et 100°C la vitesse croît. Cette période comprend la durée nécessaire pour porter l'échantillon de la température ambiante à la température de

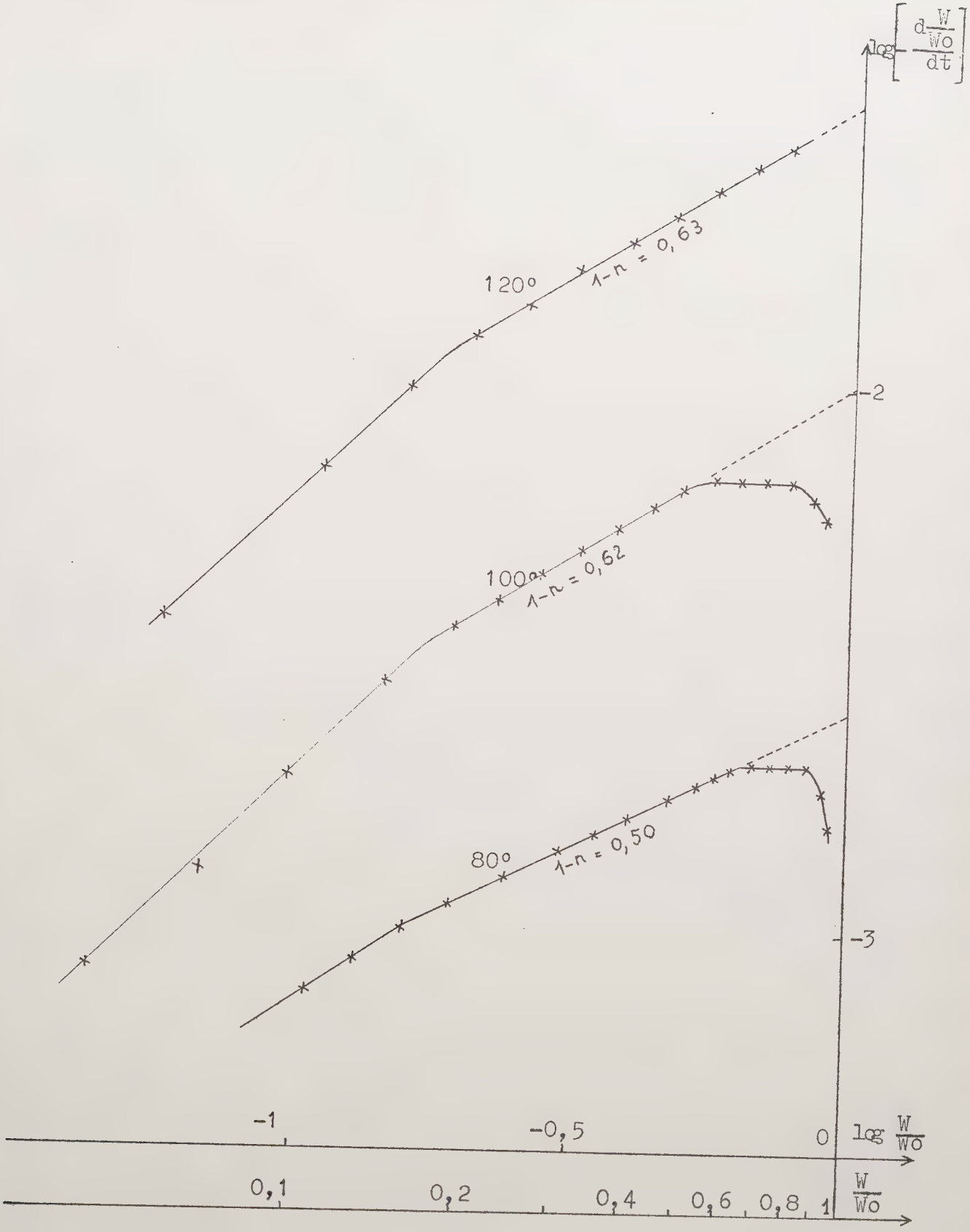

log [d W/Wo / dt]
120°
1-n = 0,63
100°
1-n = 0,62
80°
1-n = 0,50
-2
-3
-1
-0,5
0
log W/Wo
0,1
0,2
0,4
0,6
0,8
1
W/Wo

FIG. 9

l'expérience. Mais si l'établissement du régime thermique était seul en cause, l'importance de la période à vitesse croissante devrait augmenter lorsque la température croît. Or la figure 9 montre qu'il n'en est pas ainsi, notamment pour la courbe à 120°C.

La période initiale au cours de laquelle la vitesse de la réaction croît est observée dans la décomposition de nombreux solides minéraux. Elle est le plus souvent considérée comme la période de nucléation (ou germination). Il est généralement admis en effet qu'une réaction de décomposition est amorcée en certains points de la surface du solide où se forment des germes qui s'étendent ensuite à toute la surface ainsi qu'à l'intérieur du solide jusqu'au recouvrement total des grains de l'échantillon. La période de nucléation est donc une étape à vitesse croissante et elle est d'autant plus longue que la température est plus basse. Pour la dissociation de l'hydroxyde de zinc sous vide cette période apparaît nettement à 80° et 100°C, mais elle n'est pas observée à 120°C (fig.9).

Du fait de la croissance des germes à l'intérieur du solide, la fin de la période de nucléation est perturbée par la réaction proprement dite dont la vitesse est décroissante. La partie horizontale de deux des courbes de la figure 11 traduit la compensation entre les deux phénomènes qui conduit à une vitesse constante. De plus, si la vitesse de nucléation est suffisamment faible, elle peut intervenir dans une certaine mesure dans la vitesse de la réaction jusqu'à un stade avancé de la décomposition.

2- Dans une deuxième étape la réaction se développe selon un processus qui conduit à une valeur de l'ordre en fonction du temps de 0,50 à 80°, 0,62 à 100° et 0,63 à 120°C. Ces résultats ont été vérifiés en portant les données expérimentales dans l'équation intégrale (7). Les courbes représentatives des variations de $\left(\frac{W}{W_o}\right)^n$ en fonction du temps sont des droites ainsi que le montre la figure 10.

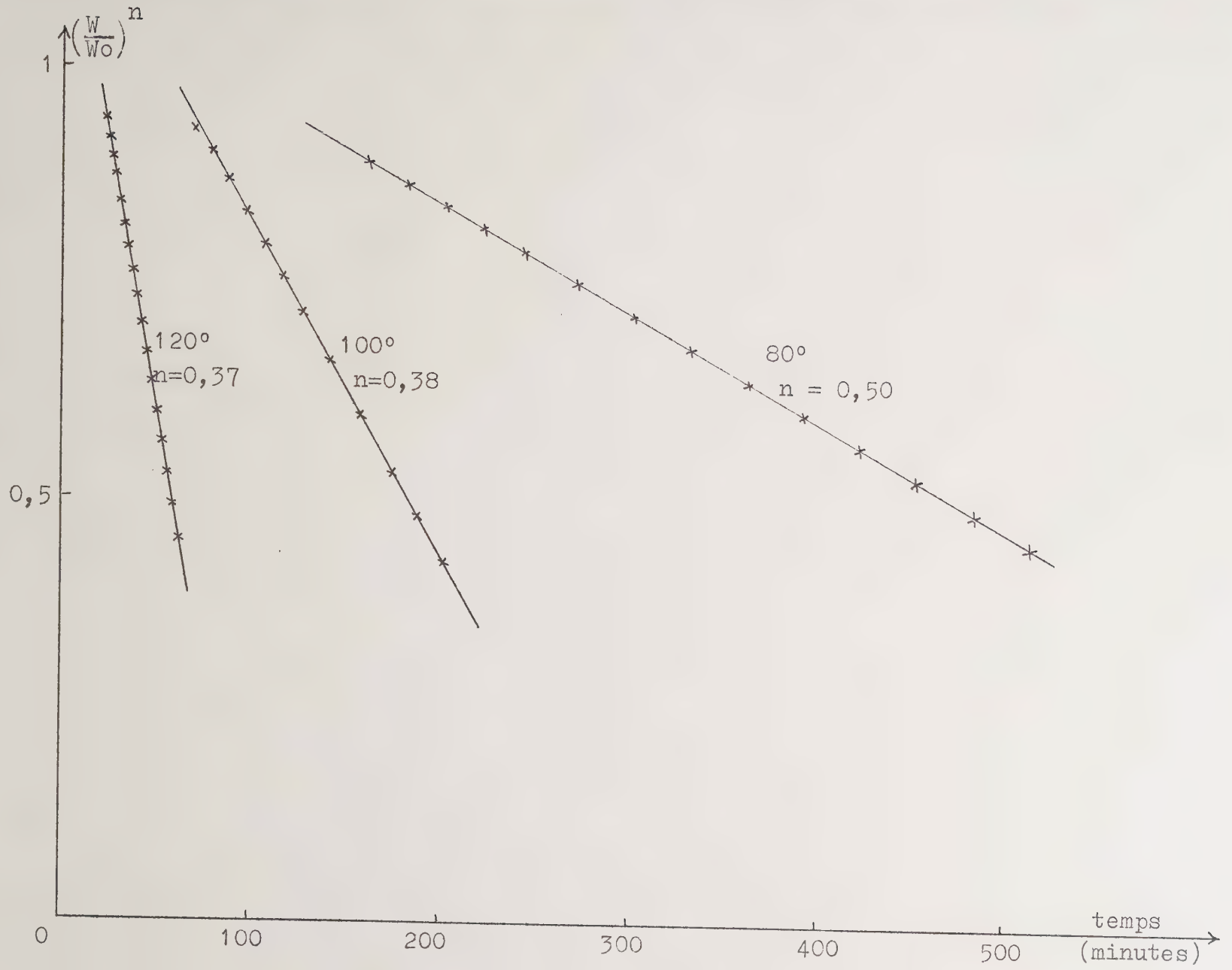

$\left(\frac{W}{Wo}\right)^n$
1
0,5
0
120°
n=0,37
100°
n=0,38
80°
n = 0,50
100
200
300
400
500
temps
(minutes)

FIG. 10

Les valeurs ainsi calculées de l'ordre de la réaction sont toujours inférieures à 2/3. Toutefois elles restent assez proches de cette valeur, caractéristique de l'ordre des réactions topochimiques. Aussi est-il logique d'admettre que la réaction se fait bien à l'échelle du grain suivant le mécanisme d'interface classique, les écarts entre les valeurs trouvées et 0,67 pouvant être attribués à divers facteurs perturbateurs. Ces facteurs peuvent être les suivants:

a- Hétérogénéité de la taille des particules. TRAMBOUZE et IMELIK (loc.cit.) ont étudié dans quelle mesure la décomposition d'une poudre hétérodispersée pouvait encore rendre compte de la loi cinétique d'ordre 2/3. Ces auteurs ont montré en particulier qu'une dispersion de forme normale ou de Gauss n'a qu'une faible influence et conduit à des représentations de $\left(\frac{W}{Wo}\right)^{1/3}$ en fonction du temps pouvant être assimilées à des droites jusqu'à des valeurs de $\frac{W}{Wo}$ voisines de0,2. Il serait intéressant de pouvoir mettre en évidence les variations de l'ordre et de la constante de vitesse d'une réaction en fonction de l'hétérogénéité de la poudre étudiée Dans ce but les calculs de TRAMBOUZE et IMELIK relatifs à une répartition de Gauss ont été exploités pour déterminer la valeur de la vitesse de la réaction compte tenu des caractéristiques de la dispersion.

Le nombre des particules ayant un rayon donné étant défini par la loi de Gauss, il est possible de calculer le volume initial V_o de la poudre connaissant le rayon moyen et l'écart standard de la dispersion. En admettant que l'interface se déplace de l'extérieur vers le centre du grain à vitesse constante quelle que soit la taille des particules, il est facile de calculer le volume V_t de la poudre restant à décomposer à l'instant t. Le rapport $\frac{Vt}{Vo}$ représente la fraction $\frac{W}{W_o}$. Les calculs corrigés des auteurs précédents conduisent à l'expression :

$$\frac{W}{Wo} = \left(1 - \frac{v\,t}{r_m}\right)\left[\frac{\left(1-\frac{v\,t}{r_m}\right)^2 + 3\left(\frac{\sigma a}{r_m}\right)^2}{1 + 3\left(\frac{\sigma a}{r_m}\right)^2}\right]$$

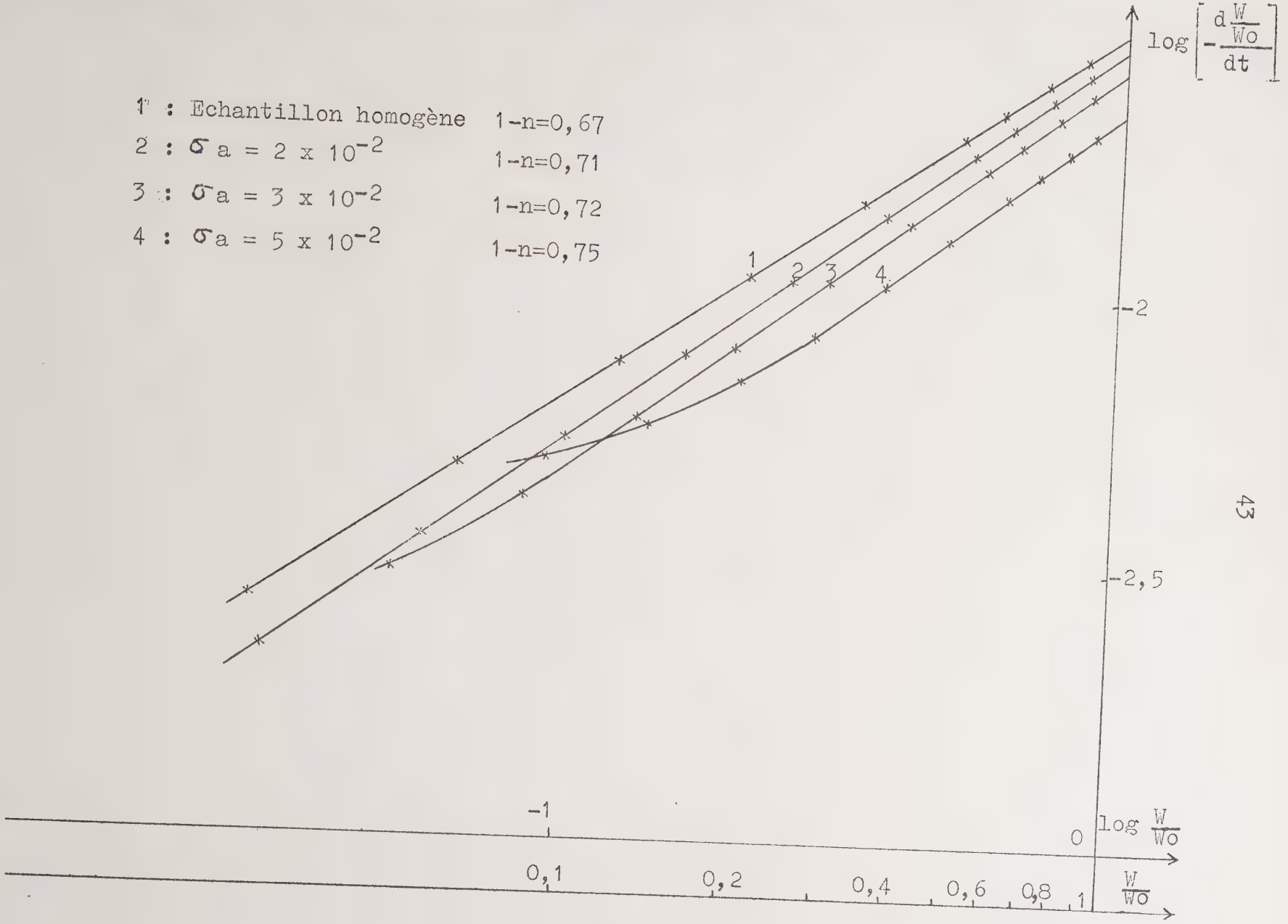

1 : Echantillon homogène 1-n=0,67
2 : σa = 2 x 10-2 1-n=0,71
3 : σa = 3 x 10-2 1-n=0,72
4 : σa = 5 x 10-2 1-n=0,75
log [d W/Wo / dt]
1
2
3
4
-2
-2,5
-1
0
log W/Wo
0,1
0,2
0,4
0,6
0,8
1
W/Wo

FIG. 11

r_m = rayon moyen du grain
σ_a = écart standard de la dispersion
v = vitesse de propagation de l'interface.

La dérivée de cette équation par rapport au temps donne, au signe près, l'expression de la vitesse

$$-d\left(\frac{W}{W_o}\right)/dt = \frac{3v}{r_m\left[1+3\left(\frac{\sigma a}{r_m}\right)^2\right]}\left[\left(1-\frac{v\,t}{r_m}\right)^2+\left(\frac{\sigma a}{r_m}\right)^2\right]$$

En fixant arbitrairement les valeurs de v et r_m il est alors possible de calculer à partir de cette équation les valeurs de la vitesse en fonction du temps pour différentes valeurs de l'écart standard.

Les calculs ont été faits pour les valeurs suivantes:

$$v = 10^{-3}\ \mu/\text{sec.},\ r_m = 10\ \mu \text{ et } \sigma_a = 2 \times 10^{-2}\mu,$$
$$3 \times 10^{-2}\mu \text{ et } 5 \times 10^{-2}\mu$$

Les résultats de ces calculs ont permis de construire les courbes de la figure 11 représentant les variations du logarithme de la vitesse en fonction du logarithme de la fraction $\frac{W}{W_o}$. Il apparaît que ces courbes sont assimilables à des droites jusqu'à des valeurs de $\frac{W}{W_o}$ inférieures à 0,3. De plus ces diagrammes montrent qu'à une augmentation de la valeur de l'écart standard de la dispersion correspondent une diminution de la constante de vitesse(ordonnée pour $\frac{W}{W_o} = 1$) et une augmentation de l'ordre de la réaction au dessus de 0,67. Ainsi l'effet calculé va à l'encontre de l'effet observé.

Une telle hétérogénéité de la taille des particules ne peut donc pas être responsable des écarts observés entre la valeur 2/3 et les valeurs déterminées pour l'ordre de la réaction de dissociation de l'hydroxyde de zinc qui sont toutes inférieures à 0,67 lorsque $\frac{W}{W_o}$ ne décroît pas au delà de 0,2.

b- Autorefroidissement . La réaction de décomposition de l'hydroxyde de zinc est un processus endothermique et par conséquent l'interface réactionnelle se trouve à une température plus basse que le reste de l'échantillon. L'effet de l'autorefroidissement est d'autant moins important que la vitesse de la réaction est moins élevée. Par suite, la vitesse spécifique K , qui est égale à la vitesse de la réaction par unité d'aire de l'interface, augmente en cours de réaction

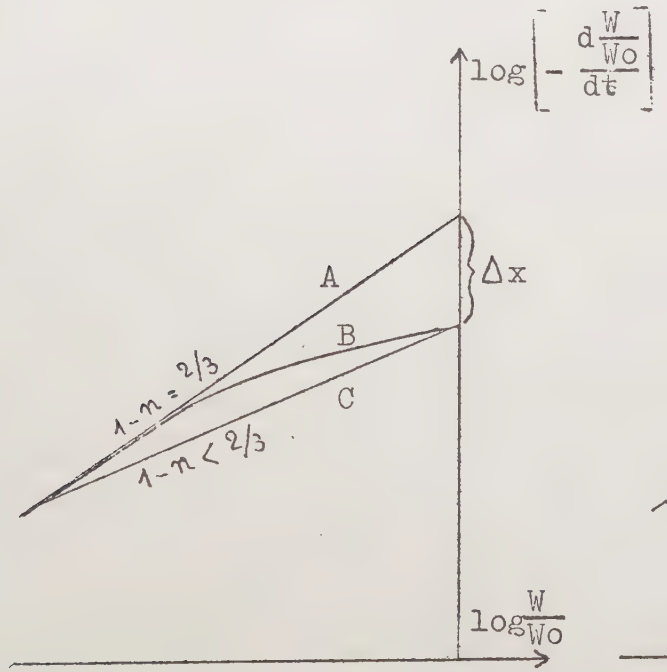


FIG. 12 a

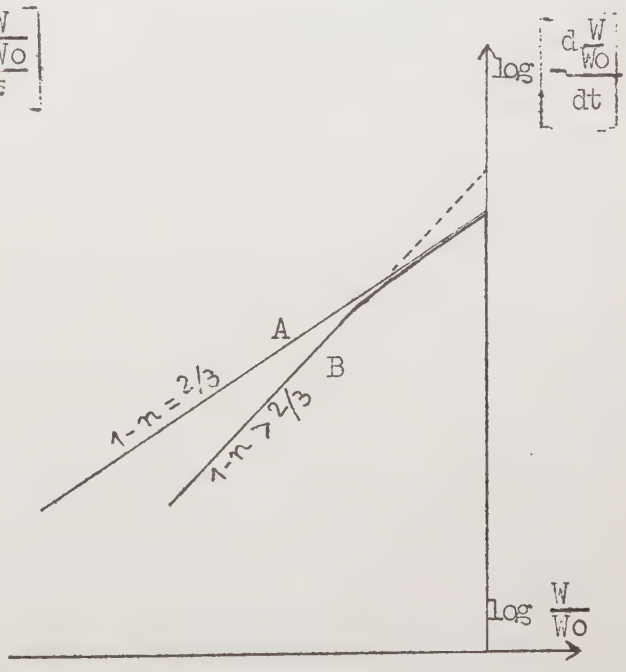


FIG. 12 b

Si la cinétique vraie d'ordre 2/3 n'était perturbée par aucun phénomène parasite, la représentation du logarithme de la vitesse instantanée en fonction du logarithme de la fraction $\frac{W}{W_o}$ serait la droite A de la figure 12 a. Le phénomène d'autorefroidissement se traduisant par une diminution de la vitesse instantanée, mais

aussi par une augmentation de la vitesse spécifique avec le temps, l'écart Δx entre la droite théorique A et la courbe expérimentale B ou C diminue quand la réaction progresse (fig. 12a). Si la courbe B rejoint la droite A pour un taux de dissociation inférieur à 85 % l'ordre doit se rapprocher de 2/3 et la vitesse spécifique obtenue par extrapolation à $\frac{W}{W_o} = 1$ de cette dernière portion de courbe est celle qui ne tiendrait pas compte de l'autorefroidissement. Mais si la courbe expérimentale ne rejoint pas la droite théorique avant le taux de 85 % (courbe C), l'ordre enregistré est inférieur à 2/3 et la valeur de la vitesse spécifique obtenue par extrapolation est inférieure à celle qui devrait être observée en l'absence d'autorefroidissement.

Ce phénomène peut donc être pris en considération pour donner une explication des écarts observés entre 0,67 et les valeurs expérimentales trouvées pour l'ordre de la réaction. Il faut cependant noter que l'effet de l'autorefroidissement étant d'autant plus important que la vitesse de dissociation est plus élevée, il doit augmenter lorsque la température de la réaction augmente.Par conséquent si l'autorefroidissement permet d'interpréter l'abaissement de l'ordre des réactions effectuées à 120° et à 100°C il ne saurait donner une explication valable de la valeur $1-n = 0,50$ trouvée pour la réaction effectuée à 80°C.

Il faut remarquer également que dans le cas où, par suite d'un phénomène quelconque (diffusion intragranulaire par exemple), la vitesse spécifique a tendance à diminuer lorsque le taux de réaction augmente, l'écart entre les vitesses instantanées mesurées (courbe B fig.12b) et celles données par la droite théorique d'ordre 2/3 (courbe A fig.12b) augmente. De ce fait l'ordre expérimental est supérieur à 2/3 et l'extrapolation de la courbe expérimentale à $\frac{W}{W_o} = 1$ fournit une valeur de la vitesse spécifique plus élevée que la valeur théorique.

c- Vitesse de nucléation. Pour que la réaction de décomposition d'un solide obéisse rigoureusement à la loi cinétique

$$\left(\frac{W}{W_o}\right)^{1/3} = 1 - k\,t$$

il est nécessaire d'admettre que le processus de nucléation et de croissance des germes soit instantané. S'il n'en est pas ainsi les résultats cinétiques font apparaître une étape initiale au cours de laquelle la vitesse de nucléation détermine la vitesse de la réaction. De plus il a été montré précédemment que si la vitesse de nucléation est suffisamment lente, elle peut intervenir dans une certaine mesure dans la vitesse de la réaction jusqu'à un stade avancé de la dissociation. La compensation entre l'ordre initial négatif et l'ordre final 2/3 qui se manifeste dans un domaine important du taux de dissociation peut masquer la décroissance de la vitesse instantanée suivant la loi d'ordre 2/3 et conduire à une valeur de l'ordre inférieure à 2/3.

Cette hypothèse peut être envisagée dans le cas de la dissociation de l'hydroxyde de zinc à 80°C où la période de nucléation paraît la plus longue.

En résumé les écarts observés entre les valeurs calculées de l'ordre de la réaction aux différentes températures considérées et la valeur idéale 2/3 peuvent être interprétés en tenant compte de l'influence de la vitesse de nucléation à basse température et des effets de l'autorefroidissement pour les températures plus élevées.

3- Dans une troisième étape, en fin de réaction, l'ordre augmente et tend vers 1. Ce phénomène a été interprété par MAMPEL [37]. L'interface réactionnelle atteint le centre de chaque grain. La décomposition se fait alors dans toute la masse du réactif et la vitesse devient proportionnelle à la quantité de produit restant à décomposer, d'où l'ordre 1 de la réaction.

Seule la deuxième de ces trois étapes a été prise en considération pour déterminer les constantes cinétiques de la réaction de dissociation de l'hydroxyde de zinc. Le tableau 4 indique pour les trois températures considérées les valeurs de l'ordre,

du logarithme de la constante de vitesse log k' calculées d'après la courbe dérivée (fig.9) identiques à celles calculées d'après la courbe intégrale (fig.10), de la constante de vitesse k' en unités dont la dimension est $[\text{minute}]^{-1}$, de la vitesse spécifique K en unités dont les dimensions sont $[\text{minute}]^{-1}\ [\text{mètre}]^{-2}$, du logarithme de la vitesse spécifique log K ainsi que les valeurs limites de la fraction $\frac{W}{W_o}$ entre lesquelles ces données sont vérifiées.

Tableau 4

T°C	Ordre	log k'	k'	K	log K	Domaine de validité	Composition limite $H_2O/Zn\ O$
80	0,50	$\bar{3}$,45	$2,8 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-2}$	$\bar{2}$,49	$0,65 > \frac{W}{W_o} > 0,20$	0,10
100	0,62	$\bar{2}$,00	10^{-2}	$1,1 \times 10^{-1}$	$\bar{1}$,04	$0,50 > \frac{W}{W_o} > 0,20$	0,09
120	0,63	$\bar{2}$,52	$3,3 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-1}$	$\bar{1}$,57	$0,75 > \frac{W}{W_o} > 0,20$	0,08

Ce tableau fournit d'autre part la composition du produit final de la réaction. En effet dans le domaine de température considéré la réaction atteint une limite, la composition du produit final correspondant sensiblement à Zn O - 0,1 H_2O. ROGINSKY ([39]) a montré dans l'étude de la décomposition du carbonate de nickel que le carbonate résiduel, partiellement décomposé, est logé à l'intérieur des particules. Il semble donc logique d'admettre que l'hydroxyde résiduel dans le produit de la réaction se trouve à l'intérieur des grains d'oxyde de zinc anhydre.

Energie d'Activation

Conformément à l'équation d'Arrhénius

$$K = A\, e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

l'énergie d'activation apparente de la réaction a été déterminée à partir de la droite obtenue en portant le logarithme de la vitesse

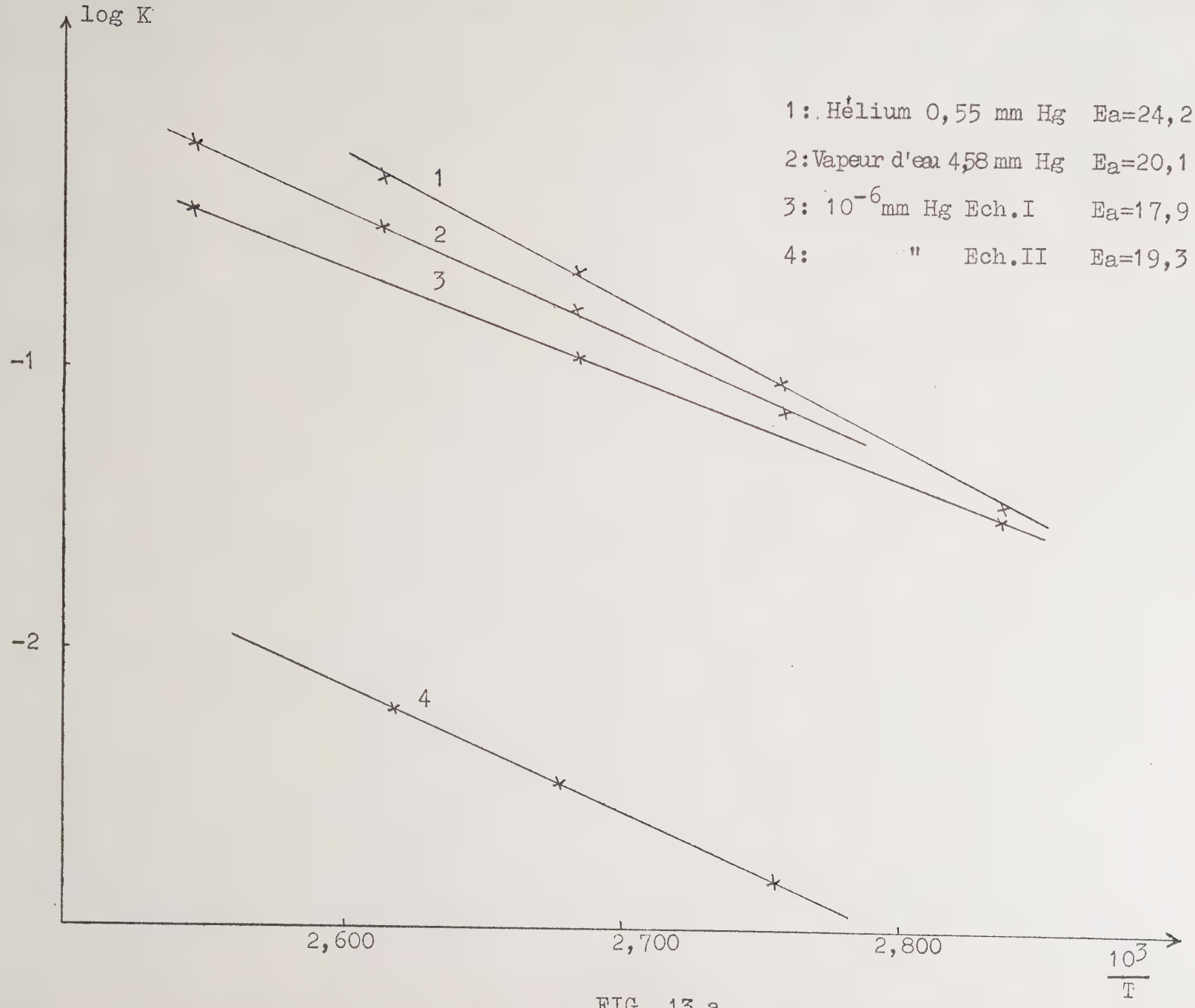

log K
-1
-2
1
2
3
4
2,600
2,700
2,800
$\frac{10^3}{T}$
1: Hélium 0,55 mm Hg Ea=24,2 Kcal/mole
2: Vapeur d'eau 4,58 mm Hg Ea=20,1 "
3: 10^{-6} mm Hg Ech.I Ea=17,9 "
4: " Ech.II Ea=19,3 "

FIG. 13 a

spécifique K (tableau 4) en fonction de l'inverse de la température absolue (fig.13 a)

$$E = 17,7 \text{ Kcal/mole}$$

le facteur de fréquence ayant pour valeur

$$A = 2,7 \times 10^{9}$$

La même valeur de l'énergie d'activation serait également obtenue à partir des logarithmes des constantes de vitesse portées selon l'équation d'Arrhénius(fig.13 b). Une telle substitution aurait pour effet de faire subir une translation à la droite d'Arrhénius sans que sa pente soit modifiée. Seul le facteur préexponentiel serait affecté par cette substitution.

Les valeurs de l'ordre de la dissociation étant inférieures à 2/3,les vitesses spécifiques et l'énergie d'activation ainsi calculées tiennent compte des phénomènes perturbateurs qui ont été envisagés.

Echantillon II

Une même étude de dissociation a été faite avec l'échantillon d'hydroxyde de zinc obtenu par précipitation à 30°,beaucoup plus finement divisé,en vue de vérifier les résultats précédents.

Les courbes de la fig.14 sont obtenues en portant la valeur de la fraction $\frac{W}{W_o}$ en fonction du temps et celles de la fig. 17 représentent les variations du logarithme de la vitesse en fonction du logarithme de la fraction $\frac{W}{W_o}$ pour les trois températures considérées 90°,100°5 et 109°C.Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau 5 qui donne les valeurs de l'ordre,de la constante de vitesse en unités dont la dimension est $[\text{minute}]^{-1}$,de la vitesse spécifique en unités dont les dimensions sont $[\text{minute}]^{-1}\ [\text{mètre}]^{-2}$,

le domaine d'application de ces constantes ainsi que la composition du produit final de la réaction.

Tableau 5

T°C	Ordre	log k'	k'	K	logK	Domaine de validité	Composition limite H_2O/ZnO
90	0,61	$\bar{3}$,55	$3,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$\bar{3}$,18	$0,72 > \frac{W}{W_o} > 0,15$	0,16
100°5	0,57	$\bar{3}$,90	$7,9 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$	$\bar{3}$,54	$0,80 > \frac{W}{W_o} > 0,20$	0,16
109	0,57	$\bar{2}$,14	$1,4 \times 10^{-2}$	$6,2 \times 10^{-3}$	$\bar{3}$,79	$0,72 > \frac{W}{W_o} > 0,20$	0,16

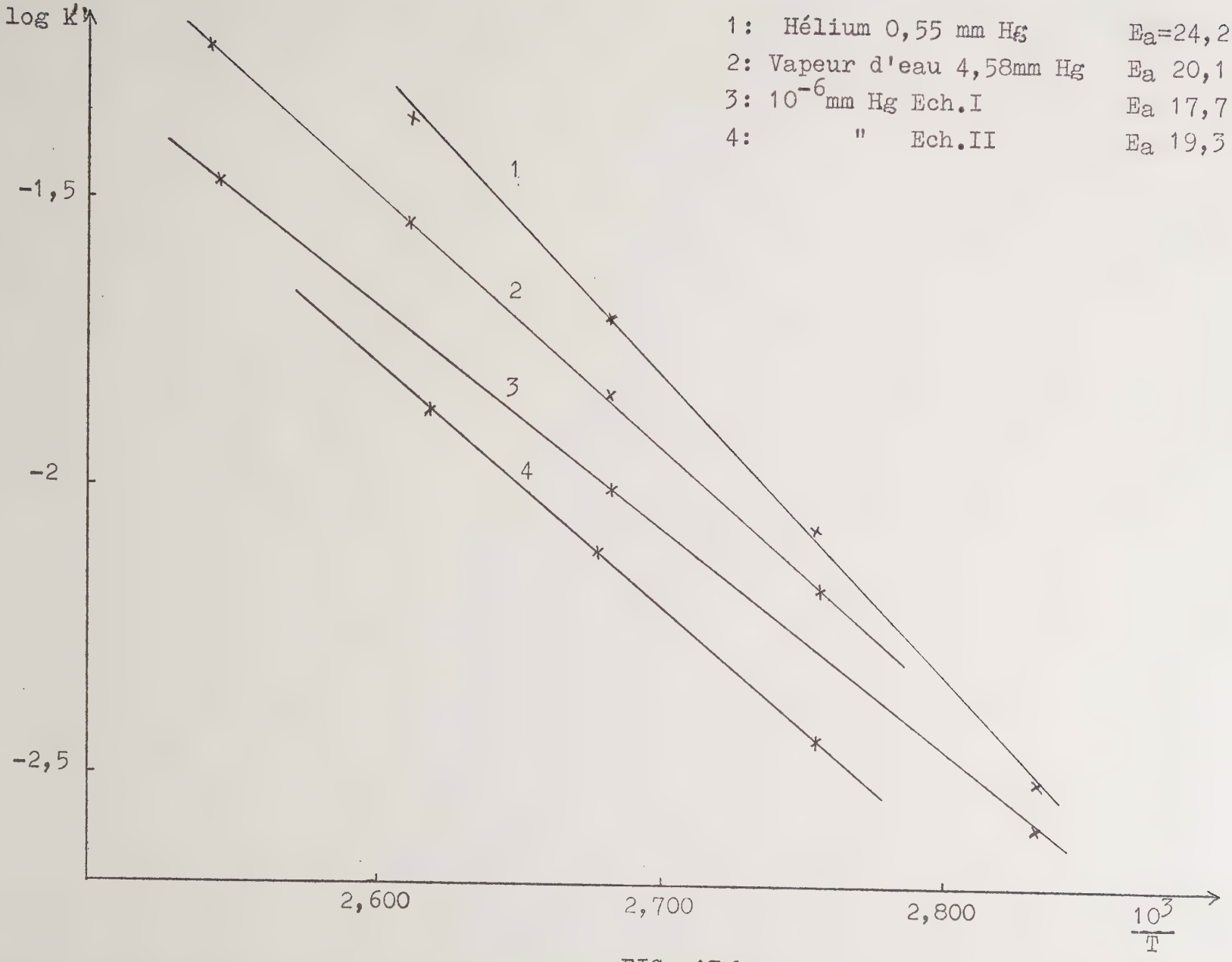

log K'
-1,5
-2
-2,5
2,600
2,700
2,800
$\frac{10^3}{T}$
1
2
3
4
1: Hélium 0,55 mm Hg Ea=24,2 Kcal/mole
2: Vapeur d'eau 4,58mm Hg Ea 20,1 "
3: 10^{-6}mm Hg Ech.I Ea 17,7 "
4: " Ech.II Ea 19,3 "

FIG. 13 b

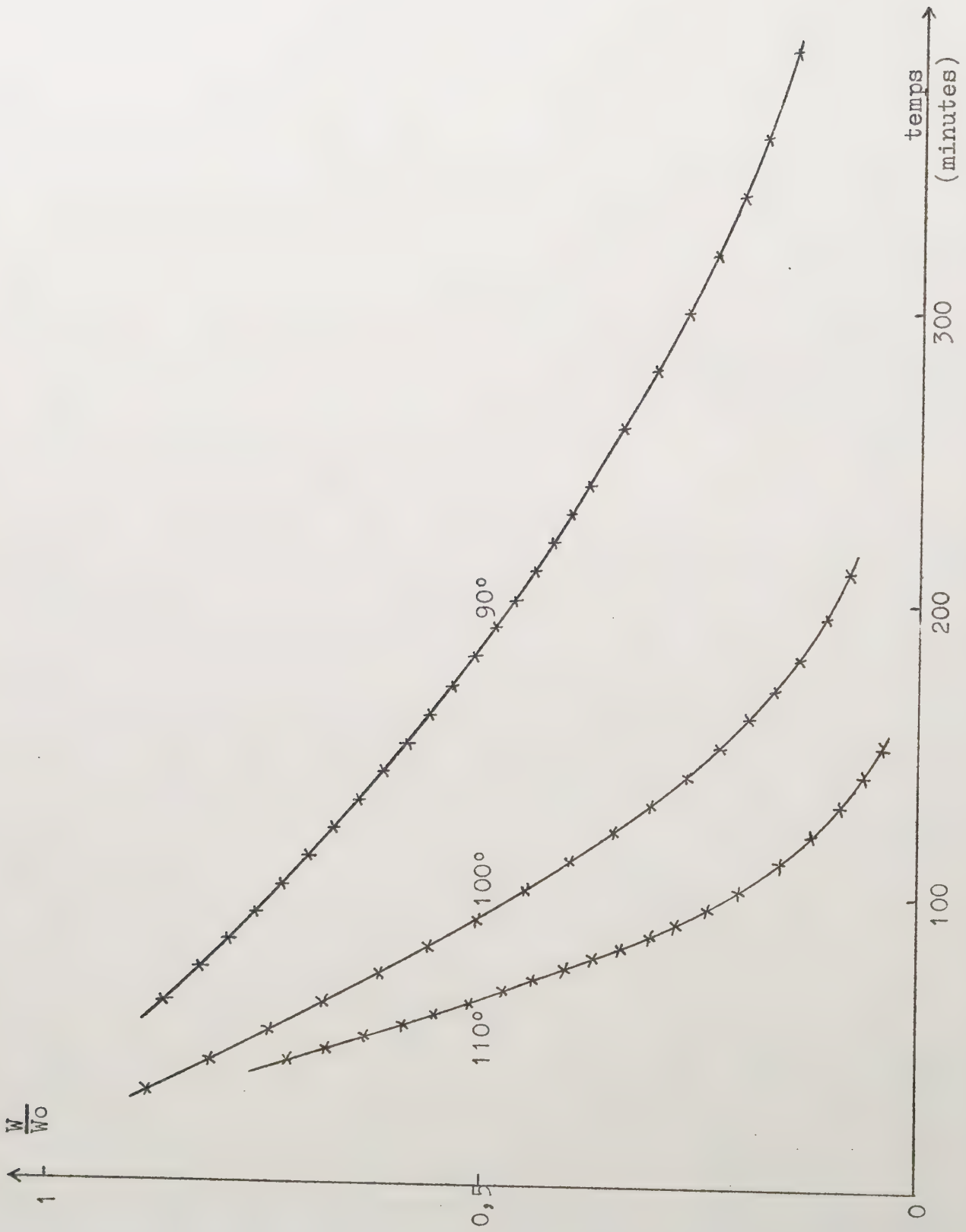


FIG. 14

La différence la plus marquante par rapport aux résultats concernant l'échantillon I est la disparition à toute température de la période à vitesse croissante ou constante. Il faut en conclure que pour l'échantillon II la nucléation est un processus rapide.

Il est généralement admis que la nucléation se produit sur certains sites de la surface où des fluctuations locales d'énergie du cristal fournissent l'énergie d'activation nécessaire à la formation des noyaux. Le nombre de germes formés en un temps donné est donc lié au nombre de ces sites qui sont généralement associés à certains types de défauts de réseau tels que les dislocations, les fissures, etc.. (49).

L'examen au microscope de l'échantillon I obtenu par précipitation lente à 5°C révèle des cristaux de formes très régulières et possédant vraisemblablement peu de défauts de réseau à l'échelle macroscopique. Les cristaux de l'échantillon II sont trop petits pour être observés qualitativement au microscope optique, mais étant donné qu'ils sont obtenus par une précipitation rapide à 30°C il est raisonnable de supposer que leur surface est beaucoup moins régulière que celle des cristaux de l'échantillon I. Le nombre des sites favorables à la formation de germes d'oxyde de zinc est donc vraisemblablement plus grand pour les grains de l'échantillon II que pour ceux de l'échantillon I ce qui permet d'attribuer à la nucléation la différence de comportement de ces deux lots d'hydroxyde de zinc dans l'étape initiale de leur décomposition.

L'ordre de la réaction en fonction du temps est toujours inférieur à 2/3 (tableau 5, 2^{e} colonne) mais reste suffisamment proche de cette valeur pour qu'il soit logique d'admettre que la réaction se fait à l'échelle du grain selon le mécanisme d'interface classique. Il a été montré que l'abaissement de la valeur de l'ordre peut être interprété en tenant compte de certains facteurs perturbateurs dont le plus probable dans le cas

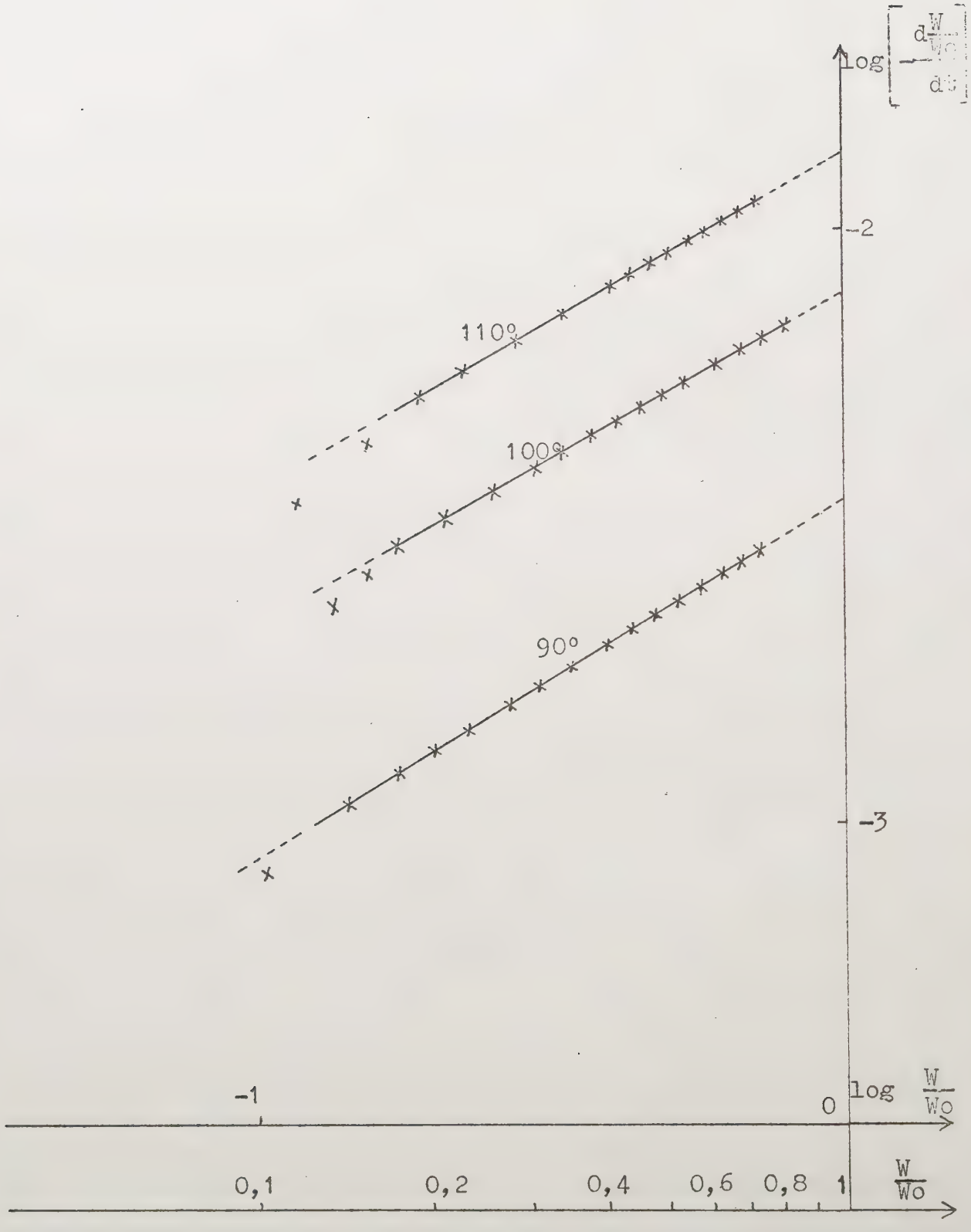


FIG. 15

présent semble être l'autorefroidissement.

A une même température la constante de vitesse de la réaction a une valeur sensiblement égale à la valeur correspondante obtenue pour l'échantillon I(fig.13b) et le temps nécessaire pour que la dissociation soit complète est le même dans les deux cas. Or c'est la vitesse spécifique qui devrait être identique pour les deux échantillons alors qu'elle est ici environ 30 fois plus faible pour l'échantillon II. Admettons que la vitesse spécifique de l'échantillon I ait une valeur normale alors qu'elle est environ 30 fois plus lente pour l'échantillon II se présentant en petits grains. Il est équivalent d'admettre que la progression de l'interface dans les petits grains est apparemment ralentie environ 30 fois par un phénomène perturbateur qui pourrait être par exemple une lente diffusion de la vapeur d'eau entre les grains de l'échantillon. La diminution de la taille des particules, entraînant une augmentation de la densité apparente de la poudre, pourrait en effet favoriser l'apparition de ce phénomène, même lorsque le produit est disposé selon une couche de faible épaisseur. Toutefois la vitesse de diffusion variant relativement peu en fonction de la température, l'effet de ralentissement de la réaction serait d'autant plus important que la température serait plus élevée, ce qui conduirait par conséquent à une diminution de la valeur de l'énergie d'activation apparente de la réaction. Or l'influence de la température sur la vitesse spécifique de la dissociation de l'échantillon II conduit à une valeur de l'énergie d'activation apparente légèrement supérieure à la valeur correspondante trouvée pour l'échantillon I

$$E_{a_{II}} = 19{,}3 \text{ Kcal/mole} \qquad (A = 6{,}5 \times 10^{8})$$

Il semble alors que la diffusion intergranulaire ne constitue pas le phénomène perturbateur abaissant la vitesse spécifique de l'échantillon II. Il faut donc admettre que la vitesse spécifique de l'échantillon II a une valeur normale alors qu'elle est accrue environ 30 fois pour l'échantillon I se présentant

en gros grains. Il est équivalent d'admettre alors que la progression de l'interface dans les gros grains est accélérée environ 30 fois, ce qui traduirait l'égalité des constantes de vitesse des deux échantillons. Mais cette équivalence des deux constantes de vitesse pourrait être seulement apparente. En effet si le phénomène de diffusion intragranulaire perturbe la dissociation, son intervention croissante au fur et à mesure que l'interface progresse vers le centre du grain, doit se traduire par une diminution de la vitesse instantanée quand le taux de dissociation augmente, et la constante de vitesse extrapolée (fig.12 b) serait plus élevée que la vitesse initiale réelle, sans que la progression de l'interface soit accélérée. Cette constante de vitesse apparente pourrait fortuitement être égale à la constante de vitesse observée pour les petits grains. Mais l'ordre observé tendrait vers l'unité ce qui n'est pas le cas de nos résultats expérimentaux (tableau 5 et fig. 15). Il est donc nécessaire d'admettre que le phénomène de diffusion intragranulaire ne perturbe pas la valeur de la constante de vitesse.

En résumé les phénomènes de diffusion intra et intergranulaires doivent être rejetés et l'égalité des constantes de vitesses des échantillons I et II ne peut s'expliquer que par l'accélération de la progression de l'interface pour l'échantillon I. Ce phénomène est difficilement admissible.

L'hypothèse la plus vraisemblable réside alors dans le comportement des cristaux au cours de la réaction de décomposition. Bien qu'aucune preuve ne puisse être apportée ici, il est possible de concevoir qu'une fragmentation des grains se produise au début de la réaction de dissociation. Un phénomène analogue a été observé par BACHELARD lors de la décomposition du formiate de nickel hydraté ([43]). Le broyage d'un échantillon de ce sel entraîne une diminution de la vitesse de décomposition. BACHELARD interprète ce résultat en admettant que la réaction de déshydratation précédant la décomposition du formiate provoque un morcellement des grains d'autant plus important que les particules initiales sont plus

volumineuses. Dans le cas de l'hydroxyde de zinc la fragmentation des grains se produirait au début de la décomposition, la réaction se poursuivant sur les particules ainsi formées selon le mécanisme d'interface classique. Les constantes de vitesse de cette dernière phase de la réaction étant du même ordre de grandeur pour les deux échantillons considérés, les particules résultant du morcellement des grains devraient avoir des dimensions voisines. Or l'examen au microscope de l'échantillon I décomposé, constitué initialement par des gros grains, fait apparaître des particules de petite dimension tout à fait analogues à celles obtenues par décomposition de l'échantillon II. Il convient également de noter que la surface spécifique du produit final ne dépend pas de celle du produit initial. En effet les deux échantillons étudiés conduisent par décomposition isotherme à 110°C à un oxyde de zinc ayant dans les deux cas une surface spécifique, mesurée au krypton, de 31 m^2/g.

En conclusion la réaction de dissociation de l'hydroxyde de zinc admet un ordre en fonction du temps voisin de 2/3. Les écarts entre les valeurs trouvées expérimentalement et 0,67 ont été interprétés en discutant les effets possibles de divers facteurs perturbateurs tels que l'hétérogénéité de la taille des particules, l'autorefroidissement et la nucléation. Les phénomènes de diffusion intra et intergranulaire ont également été envisagés et il a été montré qu'ils ne doivent pas être pris en considération.

Dans ces conditions, la valeur voisine de 2/3 de l'ordre de la réaction est interprétée en faisant appel au mécanisme suivant : La dissociation commence à la surface des grains de l'échantillon étudié et progresse ensuite suivant une interface qui se déplace à vitesse constante vers le centre du grain.

L'expérience révèle toutefois que dans une première étape correspondant vraisemblablement à la nucléation et au développement des germes jusqu'à l'établissement d'une phase continue sur toute la surface, la réaction n'obéit pas à la cinétique correspondant au mécanisme précédent. L'étude des échantillons I et

II d'hydroxyde de zinc a fait apparaître des périodes de nucléation de durée sensiblement différente. Cette différence de comportement a été interprétée en montrant que le nombre des germes formés en surface est plus grand pour l'échantillon II que pour l'échantillon I.

Enfin l'absence de l'influence de la dimension des particules initiales d'hydroxyde de zinc sur la constante de vitesse de la réaction de dissociation s'explique par la fragmentation des grains au début de leur décomposition, la réaction se poursuivant sur les particules ainsi formées. Cette hypothèse est étayée par les examens au microscope et les mesures des surfaces spécifiques des produits initiaux et finaux.

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE DE LA DISSOCIATION THERMIQUE DE L'HYDROXYDE DE ZINC SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE

Seul l'échantillon I a fait l'objet de cette étude.

1 - Caractères cinétiques de la réaction de décomposition de l'hydroxyde de zinc en atmosphère de vapeur d'eau.

Une pression constante de vapeur d'eau de 4,58 mm de mercure a été établie dans l'enceinte réactionnelle. Pour cela, une petite quantité d'eau distillée est introduite dans le piège en U voisin de la balance. Cette eau est dégazée par ébullition sous vide avant d'être congelée grâce à un vase Dewar rempli d'air liquide. L'appareil est ensuite mis sous vide. Pour obtenir une pression constante de vapeur d'eau de 4,58 mm de mercure il suffit alors de remplacer l'air liquide par la glace fondante.

La réaction a été étudiée dans ces conditions aux températures de 90°,100°,110° et 120°C. Les courbes de la figure 16 représentent pour chacune de ces températures les variations en fonction du temps de la fraction non décomposée de l'échantillon $\frac{W}{W_o}$. La figure 17 reproduit les courbes représentatives des variations du logarithme de la vitesse de la réaction en fonction du logarithme de la fraction $\frac{W}{W_o}$. Les résultats calculés d'après ces diagrammes sont consignés dans le tableau 6 qui donne les valeurs de l'ordre, de la constante de vitesse k' en unités dont la dimension est $\left[\text{minute}\right]^{-1}$, de la vitesse spécifique K en unités dont les dimensions sont $\left[\text{minute}\right]^{-1}\left[\text{mètre}\right]^{-2}$, le domaine d'application

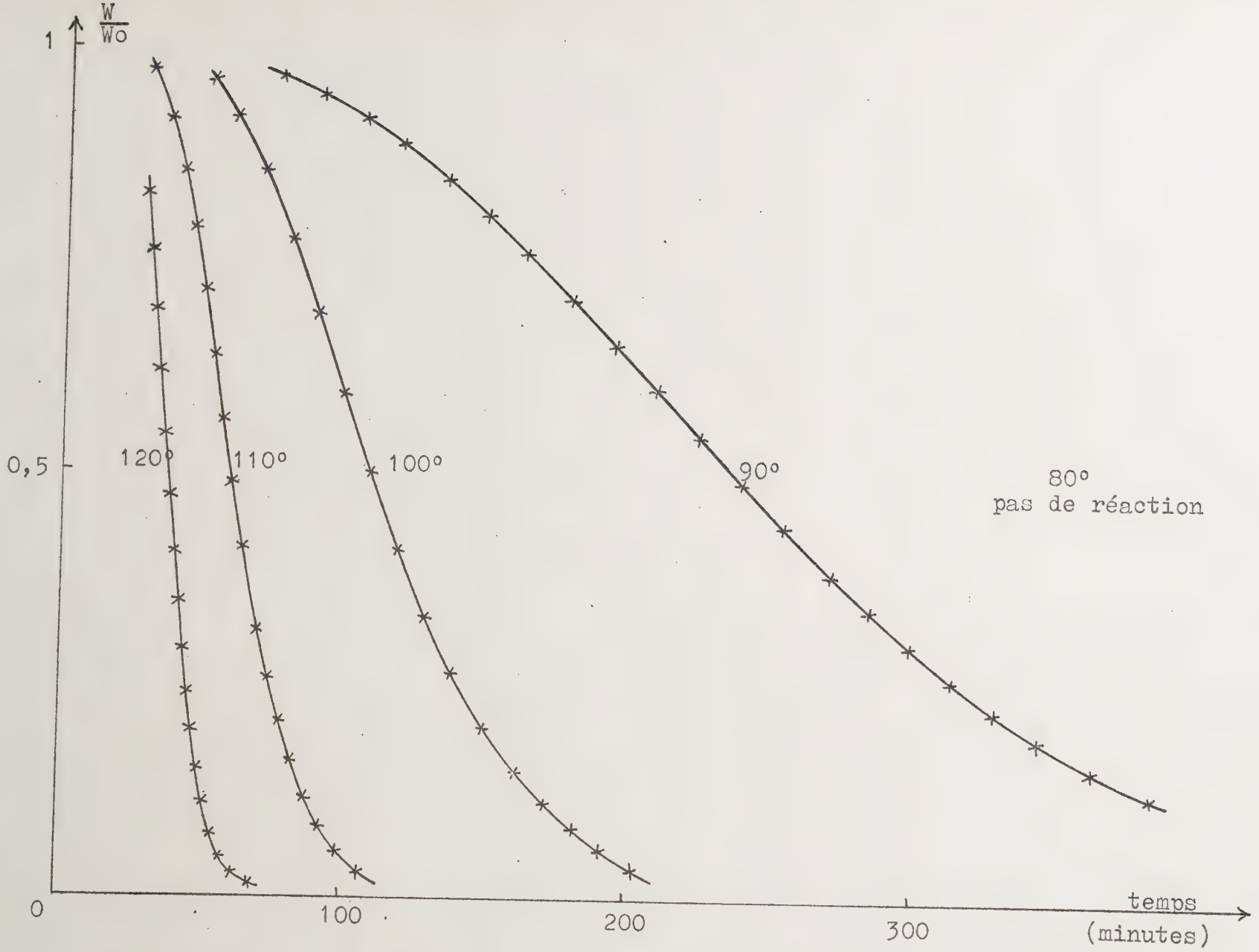

W/Wo
1
0,5
0
120°
110°
100°
90°
80°
pas de réaction
100
200
300
temps
(minutes)

FIG. 16

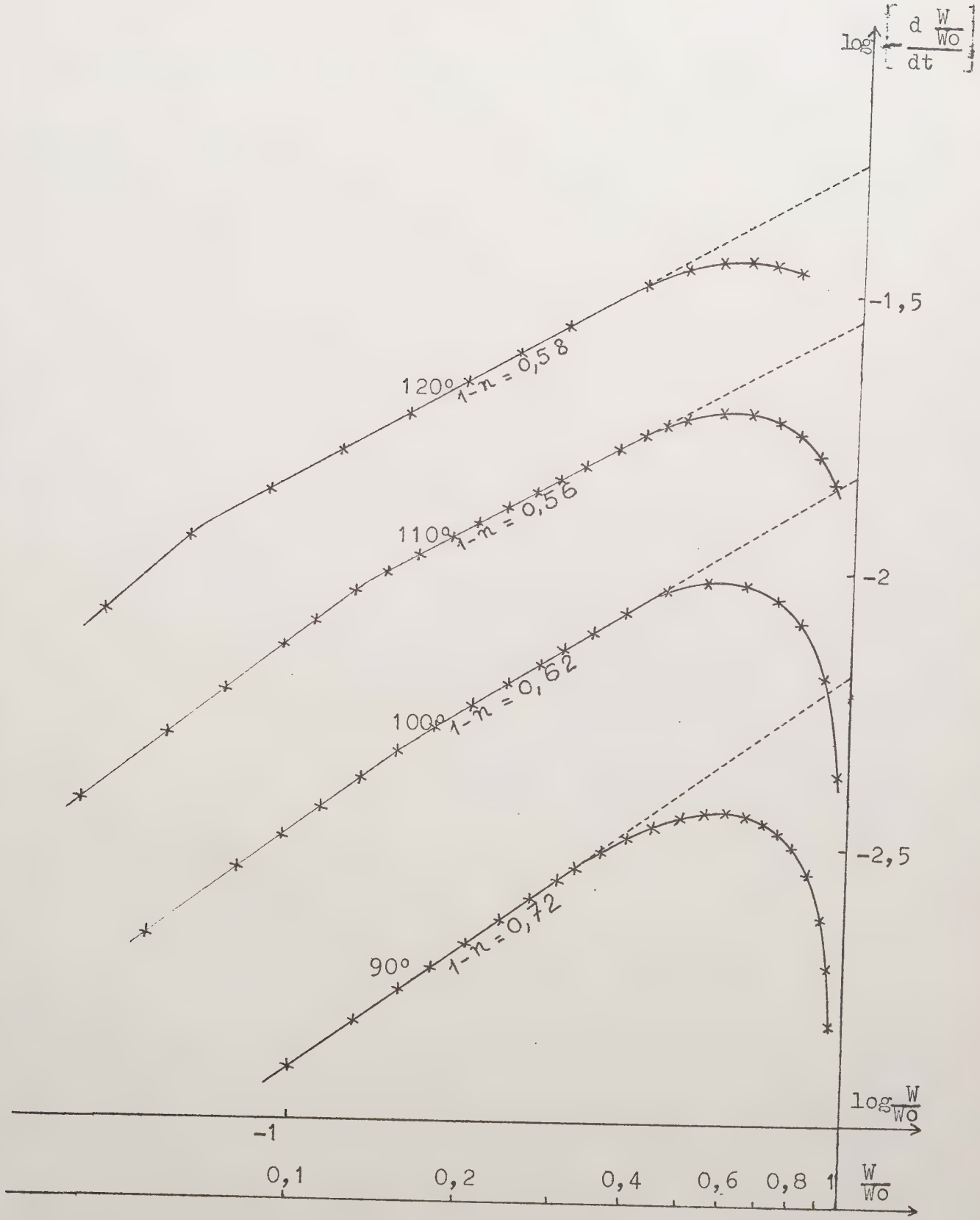

log d W/Wo / dt
-1,5
-2
-2,5
120° 1-n = 0,58
110° 1-n = 0,56
100° 1-n = 0,62
90° 1-n = 0,72
log W/Wo
-1
0,1
0,2
0,4
0,6
0,8
1
W/Wo

FIG. 17

de ces constantes ainsi que la composition du produit final de la réaction.

Tableau 6

T°C	Ordre	log k'	k'	K	log K	Domaine de validité	Composition limite H_2O/ZnO
90	0,72	$\bar{3}$,82	$6,6 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-2}$	$\bar{2}$,86	$0,40 > \frac{W}{W_o} > 0,10$	0,07
100	0,62	$\bar{2}$,17	$1,5 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-1}$	$\bar{1}$,23	$0,50 > \frac{W}{W_o} > 0,15$	0,07
110	0,56	$\bar{2}$,46	$2,9 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-1}$	$\bar{1}$,51	$0,50 > \frac{W}{W_o} > 0,10$	0,07
120	0,58	2,74	$5,5 \times 10^{-2}$	$6,1 \times 10^{-1}$	$\bar{1}$,79	$0,50 > \frac{W}{W_o} > 0,06$	0,08

A 80°C la vitesse de dissociation est trop faible pour être mesurable. Ce fait expérimental est à rapprocher de l'importance accrue de la période d'induction par rapport aux expériences effectuées sous vide. L'existence d'une pression de vapeur d'eau dans l'enceinte réactionnelle doit ralentir considérablement la vitesse de formation des germes à la surface des cristaux d'hydroxyde de zinc. MARCELLINI (14) et BACHELARD (43) ont noté une influence analogue de la vapeur d'eau sur la période initiale des réactions de décomposition de l'hydroxyde de nickel et du formiate de nickel respectivement. Ce nouveau phénomène perturbateur se manifeste à toutes les températures (fig.17) et il peut conduire à des valeurs de l'ordre et de la vitesse spécifique inférieures aux valeurs théoriques, comme ceci a été discuté précédemment.

Mais après la période d'induction, contrairement aux observations faites par MARCELLINI et BACHELARD, la décomposition se fait avec une vitesse spécifique plus grande en atmosphère de vapeur d'eau que sous vide. De plus la variation de la vitesse spécifique avec la température conduit à une valeur de l'énergie d'activation apparente plus élevée que lorsque la réaction est effectuée sous vide.

$$E_a = 20,1 \text{ Kcal/mole} \qquad (A = 10^{11})$$

Ces résultats sont apparemment en contradiction avec l'équation

d'Arrhenius

$$K = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Selon cette équation, en effet, une augmentation de l'énergie d'activation doit entraîner une diminution de la vitesse spécifique. Mais cette conclusion n'est valable que pour l'énergie d'activation vraie et la vitesse spécifique vraie d'une réaction. Or les quantités correspondantes qui ont été mesurées pour la dissociation de l'hydroxyde de zinc sont des valeurs apparentes dans lesquelles interviennent à la fois la réaction proprement dite et certains des facteurs perturbateurs signalés précédemment.

Ainsi il est tout à fait vraisemblable que la présence de vapeur d'eau, facilitant les échanges thermiques entre le four et l'échantillon, atténue considérablement les effets d'autorefroidissement qui peuvent être importants lorsque la réaction est effectuée sous vide. Il a été montré que le ralentissement provoqué par l'autorefroidissement est d'autant plus grand que la température est plus élevée. La suppression de ce facteur perturbateur conduirait bien à une augmentation simultanée de la vitesse spécifique et de l'énergie d'activation apparente de la réaction.

La présence d'une pression de vapeur d'eau de 4,58 mm de mercure dans l'enceinte réactionnelle a donc vraisemblablement pour conséquences :

- Une forte inhibition du processus de nucléation.
- Une amélioration des échanges thermiques entre le four et l'échantillon.

Il ne semble pas que le mécanisme réactionnel proposé précédemment puisse être modifié sensiblement. En effet la période de la réaction se faisant avec une vitesse décroissante admet toujours un ordre voisin de 2/3. De plus la valeur élevée de la vitesse spécifique caractérisant cette période montre que la réaction inverse ne doit pas intervenir. Il faut noter enfin que la composition du produit final correspond à une dissociation plus poussée

que sous vide ce qui tend à montrer que la réaction n'est pas réversible.

2 - Caractères cinétiques de la réaction de décomposition de l'hydroxyde de zinc en atmosphère d'hélium.

L'étude de la réaction de dissociation de l'hydroxyde de zinc en atmosphère d'hélium a été envisagée avec l'espoir de confirmer l'influence notable de l'autorefroidissement lorsque la réaction est effectuée sous vide. La forte conductibilité thermique de l'hélium doit en effet favoriser les échanges entre le four et l'échantillon, et diminuer ainsi considérablement l'autorefroidissement de l'interface réactionnelle consécutif à l'endothermicité de la réaction. Les résultats cinétiques obtenus dans ces conditions ne devraient donc pas être affectés par ce phénomène parasite.

Après l'établissement d'un vide statique de 10^{-6}mm de mercure dans l'enceinte de la balance, l'hélium est introduit par l'intermédiaire de la valve de Fugassi. La vapeur d'eau produite au cours de la réaction se condense dans le piège en U voisin de la balance et refroidi au moyen d'un vase Dewar rempli d'azote liquide.

Les courbes de la figure 18 représentent les variations de la fraction $\frac{W}{W_o}$ en fonction du temps pour les cinq températures considérées, 80°, 90°, 100°, 110° et 120°C, une pression d'hélium de 0,5 mm ayant été établie dans l'enceinte réactionnelle. Cette valeur de la pression a été choisie après avoir vérifié que les expériences effectuées avec des pressions d'hélium de 0,1 et 5 mm conduisent pour une même température à des courbes sensiblement parallèles. Les variations du logarithme de la vitesse en fonction du logarithme de la fraction $\frac{W}{W_o}$ ont permis de construire les courbes de la figure 19.

Il apparaît d'après ces courbes qu'après une première

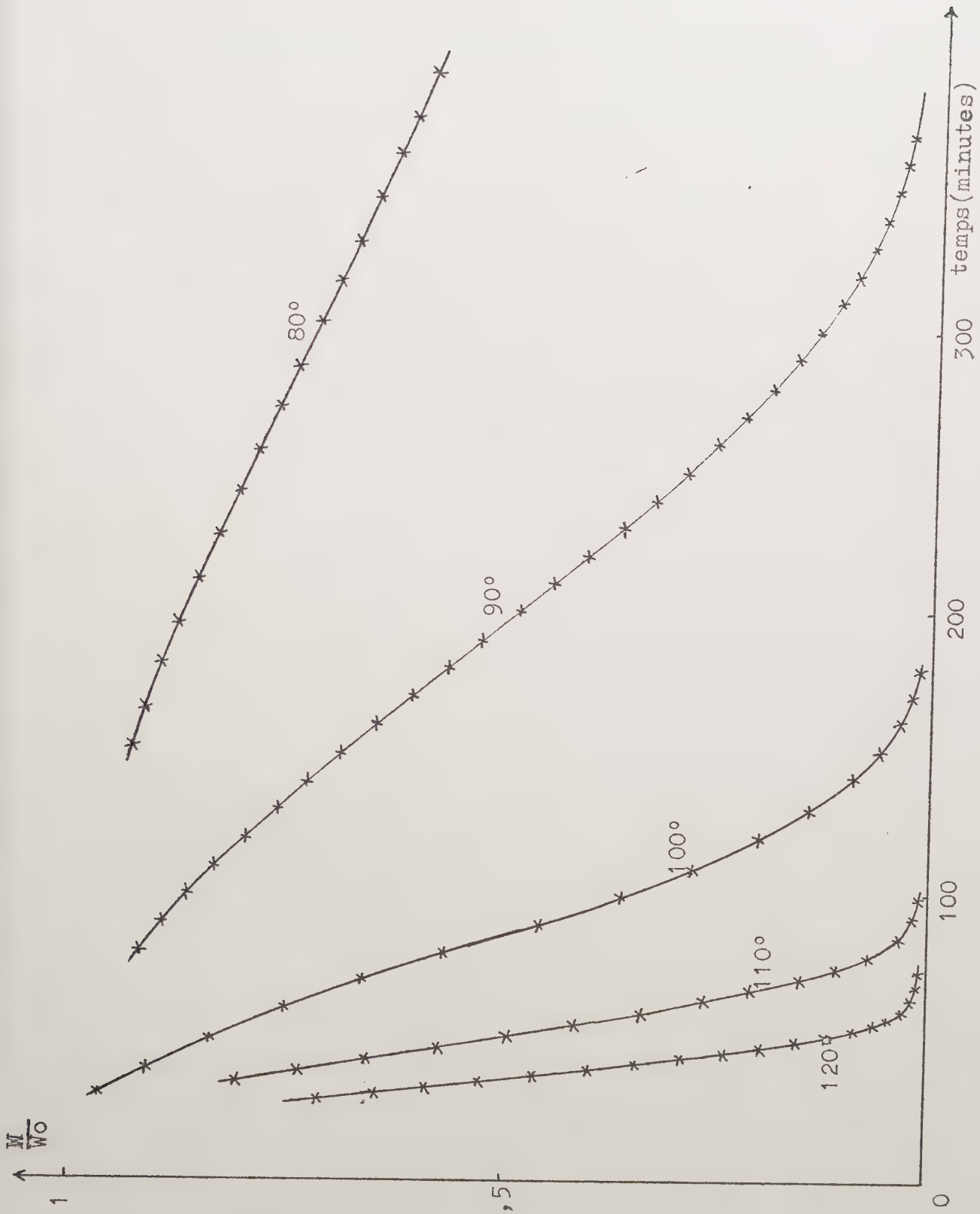


FIG. 18

étape à vitesse croissante puis constante représentant la première moitié de la décomposition, l'ordre apparent de la réaction augmente régulièrement et tend vers 2/3 pour un taux de dissociation d'environ 85 %.

Ainsi dans les conditions expérimentales précisées ci-dessus, la cinétique d'ordre 2/3 n'est observée que vers la fin de la réaction. Il intervient ici par conséquent un phénomène parasite qui n'est probablement plus dû à l'autorefroidissement. Il convient alors de remarquer que le piège à azote liquide où la vapeur d'eau se condense est trop éloigné de l'échantillon pour que les molécules d'eau libérées par la réaction s'échappent hors de la nacelle aussi rapidement que lorsque l'échantillon est décomposé sous un vide dynamique de 10^{-6} mm Hg. Par suite il doit s'établir entre la nacelle et le piège à azote liquide un gradient de pression de vapeur d'eau. Les observations faites dans les expériences réalisées en atmosphère de vapeur d'eau permettent alors de supposer que l'importance de la période d'induction qui apparaît sur les courbes de la figure 19 est une conséquence de la présence du produit gazeux de la réaction autour de l'échantillon étudié. Toutefois en présence de vapeur d'eau (à l'exception de l'expérience faite à 90°C) la perturbation de la cinétique de la réaction par le processus de nucléation se manifeste jusqu'à un taux de décomposition au moins égal à 85 % où l'ordre 2/3 n'est pas encore atteint alors qu'en présence d'hélium, comme le montrent les tangentes de pente 2/3 aux courbes de la figure 19, l'ordre 2/3 est atteint avant ce même taux de réaction. A ce stade de la décomposition la nucléation ne doit donc plus intervenir. Les valeurs des constantes de vitesse calculées par extrapolation à $\frac{W}{Wo} = 1$ des tangentes de pente 2/3 doivent donc se rapprocher des valeurs non perturbées, de même que les vitesses spécifiques correspondantes. Donc l'énergie d'activation calculée à partir des vitesses spécifiques ainsi déterminées à 80°, 90°, 100° et 110°C doit s'approcher de l'énergie d'activation de la réaction non perturbée.

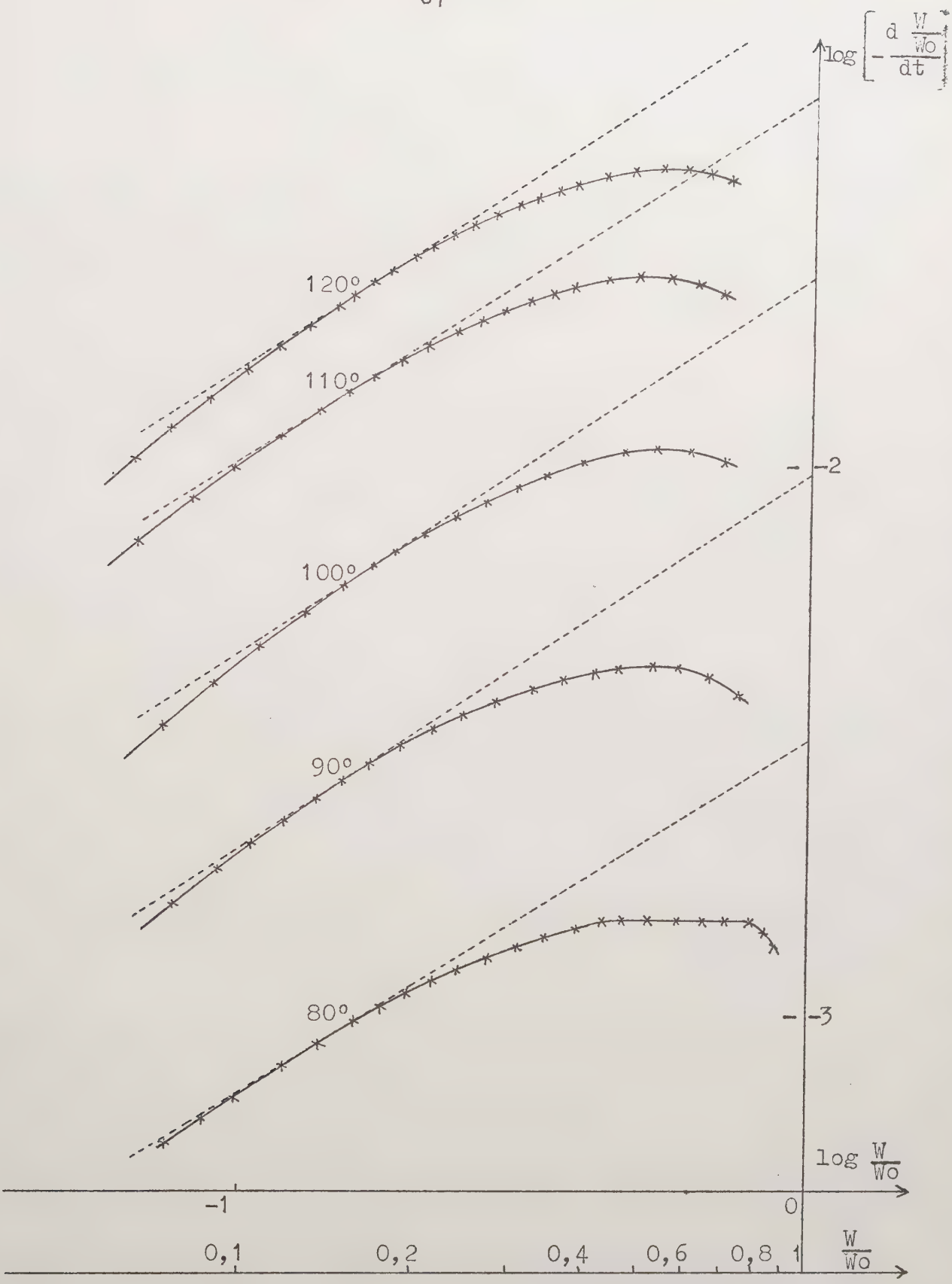


FIG. 19

E_a = 24,2 Kcal/mole (fig.15 a)

A = $3,4 \times 10^{13}$ -

Le tableau 7 résume les valeurs des énergies d'activation trouvées au cours des expériences précédentes. Il importe de remarquer que l'énergie d'activation n'est à aucun moment inférieure à la variation d'enthalpie de la réaction ([50]).

Tableau 7

Conditions Expérimentales	Vide 10^{-6} mm Hg		P_{H_2O}=4,58 mm Hg	P_{He}=0,55 mm Hg
	Ech.I	Ech.II	Ech.I	Ech.I
Energie d'Activation (Kcal/mole)	17,7	19,3	20,1	24,2

$$Zn(OH)_2 \rightarrow Zn\,O + H_2O \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = +\,12,50 \text{ K cal}$$

Cette remarque tend à montrer une fois de plus que la diffusion ne contrôle à aucun moment la vitesse de dissociation de l'hydroxyde de zinc. Dans une telle alternative l'énergie d'activation trouvée pourrait être inférieure à la chaleur de réaction précédente.

En conclusion l'étude cinétique de la réaction de dissociation de l'hydroxyde de zinc en atmosphère contrôlée a permis de mettre en évidence:

- Une influence non négligeable sur les résultats cinétiques de l'autorefroidissement de l'interface réactionnelle lorsque la dissociation est effectuée sous vide poussé.

- Une forte inhibition du processus de nucléation par la vapeur d'eau lorsque celle-ci est présente en quantité importante autour des grains.

- L'irréversibilité de la réaction dans les conditions expérimentales choisies.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DE L'OXYDE DE ZINC POUR LA REACTION D'HYDROGENATION DE L'ETHYLENE

CHAPITRE I : Etude cinétique de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène catalysée par l'oxyde de zinc.

CHAPITRE II : Activité des catalyseurs dopés et empoisonnement par l'oxygène.

CHAPITRE I

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'HYDROGENATION DE L'ETHYLENE CATALYSÉE PAR L'OXYDE DE ZINC

1- Généralités

L'efficacité de la catalyse de contact vis à vis de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène a été découverte par SABATIER et SENDERENS ([51]) qui utilisaient comme catalyseur l'oxyde de nickel réduit. Ces auteurs considéraient que la réaction mettait en jeu une combinaison directe et spécifique du nickel et de l'éthylène. Par la suite de nombreuses recherches ont été entreprises pour préciser le mécanisme de cette réaction. Aujourd'hui les différents auteurs s'accordent généralement pour admettre que la réaction se produit après adsorption chimique d'éthylène, mais des divergences se manifestent pour savoir si elle se poursuit selon le mécanisme de LANGMUIR - HINSHELWOOD avec l'hydrogène adsorbé ([52,53]) ou selon le mécanisme de RIDEAL avec l'hydrogène provenant directement de la phase gazeuse ou adsorbé physiquement au préalable ([54,55]).

Une première discussion des résultats cinétiques peut être faite à l'aide de la théorie cinétique de LANGMUIR. Trois schémas peuvent être envisagés :

1- L'hydrogène et l'éthylène sont adsorbés réversiblement sur une même surface considérée comme uniforme. La vitesse de la réaction, v , est proportionnelle au produit des fractions θ_H et θ_E de la surface recouvertes respectivement par l'hydrogène et par l'éthylène. Dans le cas présent ces fractions s'expriment d'après LANGMUIR ([56]) par les équations suivantes :

$$\theta_H = \frac{b_H\, p_H}{1 + b_H p_H + b_E p_E}$$

$$\theta_E = \frac{b_E\, p_E}{1 + b_E p_E + b_H p_H}$$

p_H est la pression de l'hydrogène, b_H son coefficient d'adsorption à l'équilibre,

p_E et b_E représentant les valeurs correspondantes pour l'éthylène.

La vitesse d'hydrogénation s'écrit alors:

$$v = k\, \theta_H .\, \theta_E = k\, \frac{b_H\, p_H \cdot b_E p_E}{(1 + b_H p_H + b_E p_E)^2} \qquad (10\ a)$$

k étant la constante de vitesse.

Si la surface est fortement recouverte par l'éthylène:

$1 + b_H p_H \ll b_E p_E$

et $v = k\, \frac{b_H p_H}{b_E p_E} = k'\, \frac{p_H}{p_E}$ (10 b)

Les résultats de PEASE ([57]) concernant l'hydrogénation de l'éthylène sur le cuivre et ceux de FARKAS pour le platine([58]) sont en accord avec l'équation (10 b)

2- L'hydrogène et l'éthylène sont adsorbés réversiblement sur des sites distincts de la surface et il se produit une interaction à la frontière des phases adsorbées. Les fractions θ_H et θ_E de la surface recouvertes respectivement par l'hydrogène et par l'éthylène sont alors :

$$\theta_H = \frac{b_H p_H}{1 + b_H p_H}$$

$$\theta_E = \frac{b_E p_E}{1 + b_E p_E}$$

La vitesse d'hydrogénation est proportionnelle au produit $\theta_H \times \theta_E$:

$$v = k\, \theta_H \times \theta_E = k\, \frac{b_H\, p_H}{1 + b_H p_H}\, \frac{b_E p_E}{1 + b_E p_E} \qquad (11\ a)$$

Si l'adsorption d'hydrogène est faible et celle d'éthylène forte:

$$b_H p_H \ll 1 \ll b_E p_E$$

et $$v = k\, b_H p_H = k'\, p_H \qquad (11\ b)$$

L'hydrogénation de l'éthylène sur le nickel obéit généralement à l'équation (11 b) ([59 à 61]).

3- L'éthylène est adsorbé sur un type de sites qui n'adsorbent pas l'hydrogène, tandis que l'hydrogène concourt avec l'éthylène pour un second type de sites. Les fractions θ_E et θ_H de la surface recouvertes par l'éthylène et par l'hydrogène sont alors:

$$\theta_E = \frac{b_E p_E}{1 + b_E p_E} + \frac{b'_E\ p_E}{1 + b'_E p_E + b_H p_H}$$

$$\theta_H = \frac{b_H p_H}{1 + b_H p_H + b'_E\ p_E}$$

b'_E est le coefficient d'adsorption de l'éthylène sur le type de sites qui adsorbent également l'hydrogène.

La vitesse de la réaction, proportionnelle au produit $\theta_E \times \theta_H$, s'écrit alors:

$$v = k\ \frac{b_H\ p_H}{1 + b_H p_H + b'_E\ p_E} \left[\frac{b_E\ p_E}{1 + b_E p_E} + \frac{b'_E\ p_E}{1 + b'_E p_E + b_H p_H} \right] \qquad (12)$$

Si l'adsorption d'éthylène sur les sites n'adsorbant pas l'hydrogène est importante et si l'adsorption d'éthylène et d'hydrogène sur le deuxième type de sites est faible, le troisième cas se ramène au second.

$$b_E p_E \gg 1 \gg b'_E p_E + b_H p_H$$

et $$v = k\, b_H p_H, \text{ identique à } (11\ b)$$

Hydrogénation sur nickel

La plupart des travaux ayant trait à l'hydrogénation catalytique de l'éthylène ont été effectués avec le nickel comme catalyseur. Toutefois ce métal a été utilisé sous des formes diverses. Les recherches les plus anciennes portaient sur l'oxyde réduit ([51]), les plus récentes ont été faites avec des filaments activés par oxydation et réduction ([55]), avec des films extrêmement actifs formés par évaporation d'un filament sous vide ([62]) et également avec des feuilles activées par traitement thermique([63]).

Les auteurs s'accordent généralement pour admettre que la vitesse v est proportionnelle au produit $p_E^o \times p_H^1$ dans la mesure où l'on évite un excès d'éthylène et pour des températures inférieures à 156°C ([55]). Selon SCHWAB ([64]) un excès d'éthylène conduit à la formation de polymères qui empoisonnent le catalyseur.

Ces résultats se retrouvent dans la plupart des travaux et plus particulièrement dans ceux de RIDEAL et TWIGG ([55]) et ceux de BEECK ([61,62]) qui, d'après ELEY ([65]) constituent les références les plus sérieuses. Ainsi il apparaît que la surface du catalyseur est saturée en éthylène et la vitesse de la réaction ne dépend que de la pression de l'hydrogène.

Autres catalyseurs

WILHELM et WYNKOOP ([66]) ont étudié la réaction d'hydrogénation de l'éthylène sur un catalyseur CuO-MgO réduit par un courant d'hydrogène à 200°C. La concentration en hydrogène dans le mélange réactif variant de 33 à 95 % ces auteurs trouvent que la vitesse est du premier ordre par rapport à l'hydrogène et ne dépend pas de la pression d'éthylène. Ce comportement rejoint ainsi celui précédemment examiné.

HINDIN et WELLER ([67]) ont étudié l'activité de l'alumine en fonction de la température d'activation et l'empoisonnement par l'eau de ce catalyseur. Ces auteurs ont montré que l'activité catalytique de l'alumine augmente avec la durée et la température

du séchage de la masse de contact. D'autre part, le recouvrement par la vapeur d'eau de 2 % seulement de la surface de l'alumine supprime son activité catalytique. Aucune loi cinétique n'a été proposée par ces auteurs.

HILAIRE([68]) travaillant sur des alumines non stoechiométriques de type p et de type n a mis en évidence le fait que l'activité de ces catalyseurs n'est pas influencée par le caractère de la semi-conductivité.

Oxyde de zinc

L'activité catalytique de l'oxyde de zinc pour l'hydrogénation de l'éthylène a été mise en évidence par WOODMANN et TAYLOR H.S. ([69]). Toutefois ces auteurs n'ont pas fait l'étude cinétique de la réaction.

VAUGHEN et LAZIER ([70]) opérant avec des gaz humides avaient trouvé que l'oxyde de zinc était dépourvue d'activité pour cette réaction.

TAYLOR E.H. et WETHINGTON ([71]) ont étudié plus particulièrement l'effet des radiations ionisantes sur l'activité de l'oxyde de zinc. Ces auteurs ont observé une baisse d'activité après une irradiation du catalyseur par les rayons γ. Mais il ne leur a pas été possible d'affirmer que ce résultat soit la conséquence d'une modification de la structure électronique de l'oxyde de zinc car l'irradiation est également susceptible d'entraîner une polymérisation de l'éthylène adsorbé sur le catalyseur.

2- Conditions expérimentales

L'oxyde de zinc obtenu par décomposition de l'hydroxyde à 120° sous une pression de 10^{-6} mm Hg ne devient catalyseur de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène à 150°C qu'après un traitement activant. Cette activation consiste à chauffer le catalyseur pendant 14 heures à 250°C sous une pression de 10^{-5}mm Hg. Un traitement à une température inférieure sous une même

pression est inefficace pour conférer au solide des propriétés catalytiques. Il a été constaté, sans qu'aucune explication puisse être donnée, qu'un échantillon refroidi lentement, à l'intérieur du four, de la température d'activation à la température d'hydrogénation, ne fait preuve d'aucune activité. Si au contraire l'échantillon est refroidi rapidement jusqu'à la température ambiante en enlevant le four, il montre une activité appréciable à 150°C pour la réaction étudiée.

Les effets d'un traitement thermique en atmosphère d'oxygène seront examinés ultérieurement.

Le problème de la régénération du catalyseur n'a pas été étudié. En effet, si les conditions expérimentales exposées ci-dessus sont respectées, la mise en oeuvre pour chaque expérience de catalyseurs neufs conduit à des résultats parfaitement reproductibles.

Toutes nos expériences ont été réalisées avec un même poids 700 mg de catalyseur, ce qui correspond à une surface de 22 m2, et avec des pressions initiales de réactifs comprises entre 50 et 200 mm Hg. Les gaz sont renouvelés à la surface du catalyseur par l'action de la pompe à circulation.

L'évolution de la réaction est suivie par mesure de la pression. En effet l'hydrogénation de l'éthylène s'accompagne d'une contraction conformément à l'équation

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 \qquad (13)$$

L'analyse des produits en fin de réaction permet de vérifier que la diminution de pression est conforme à l'équation 13. En effet un piège à azote liquide condense l'éthane et l'éthylène, ne laissant dans la phase gazeuse que l'hydrogène n'ayant pas réagi. La pression finale d'hydrogène, mesurée dans ces conditions, doit être en accord avec la valeur calculée d'après le taux de réaction et la pression initiale d'hydrogène.

3- Etude Cinétique

Le but de cette étude est essentiellement de rechercher l'influence des pressions partielles des réactifs et de la température sur la vitesse de la réaction.

A- Influence des pressions partielles des réactifs sur la vitesse de la réaction.

Connaissant la composition du mélange initial $H_2/C_2H_4=x$ et la pression totale initiale P_o l'enregistrement des variations de la pression totale P en fonction du temps permet de déterminer les pressions partielles de chacun des réactifs à chaque instant. Six expériences ont été réalisées successivement en faisant varier x et P_o . La composition des mélanges réactifs est donnée par les colonnes 2 et 3 du tableau 8. Les courbes de la figure 20 représentent pour chacune de ces expériences les variations de la pression totale, lue sur le manomètre, en fonction du temps. A chaque valeur de la pression P et du temps t correspond une valeur de la vitesse dP/dt qui peut être déterminée d'une manière approchée par la méthode exposée précédemment (page 37). Les variations en fonction du temps des logarithmes des valeurs ainsi trouvées sont sensiblement linéaires (fig. 21). Ce résultat semble déjà indiquer que l'ordre global de la réaction est égal à l'unité. Une extrapolation graphique pour t = o des courbes de la figure 21 conduit aux différentes valeurs de la vitesse initiale de la réaction (Tableau 8, 4^e colonne).

Tableau 8

N°	$(p_H)_o$ mm Hg	$(p_E)_o$ mmHg	Vitesse initiale à 150° mm Hg/minute
1	26,5	26,5	0,16
2	51,5	51,5	0,32
3	60,0	60,0	0,37
4	102,2	51,5	0,67
5	102,7	102,7	0,64
6	51,7	103,4	0,09

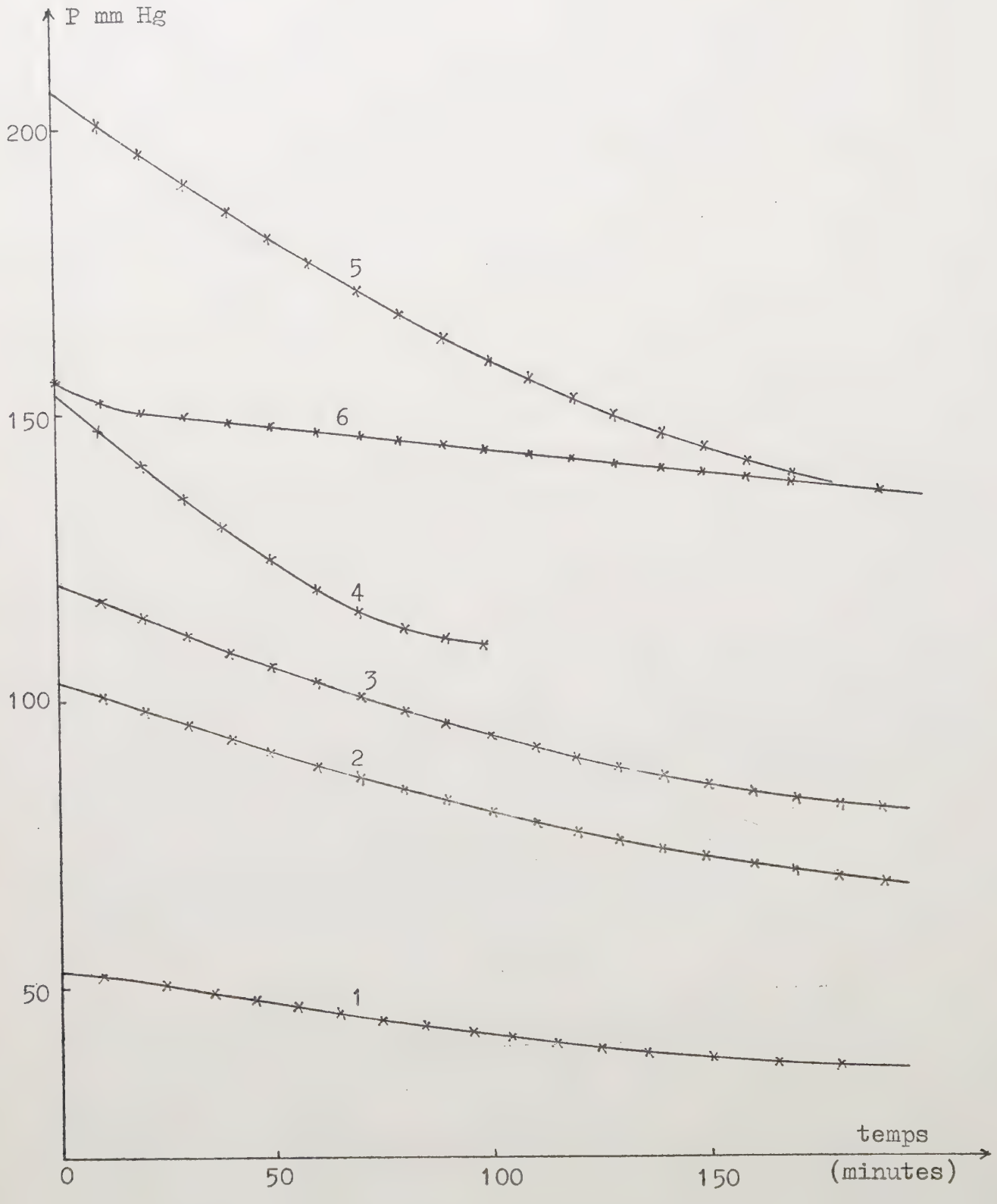


FIG. 20

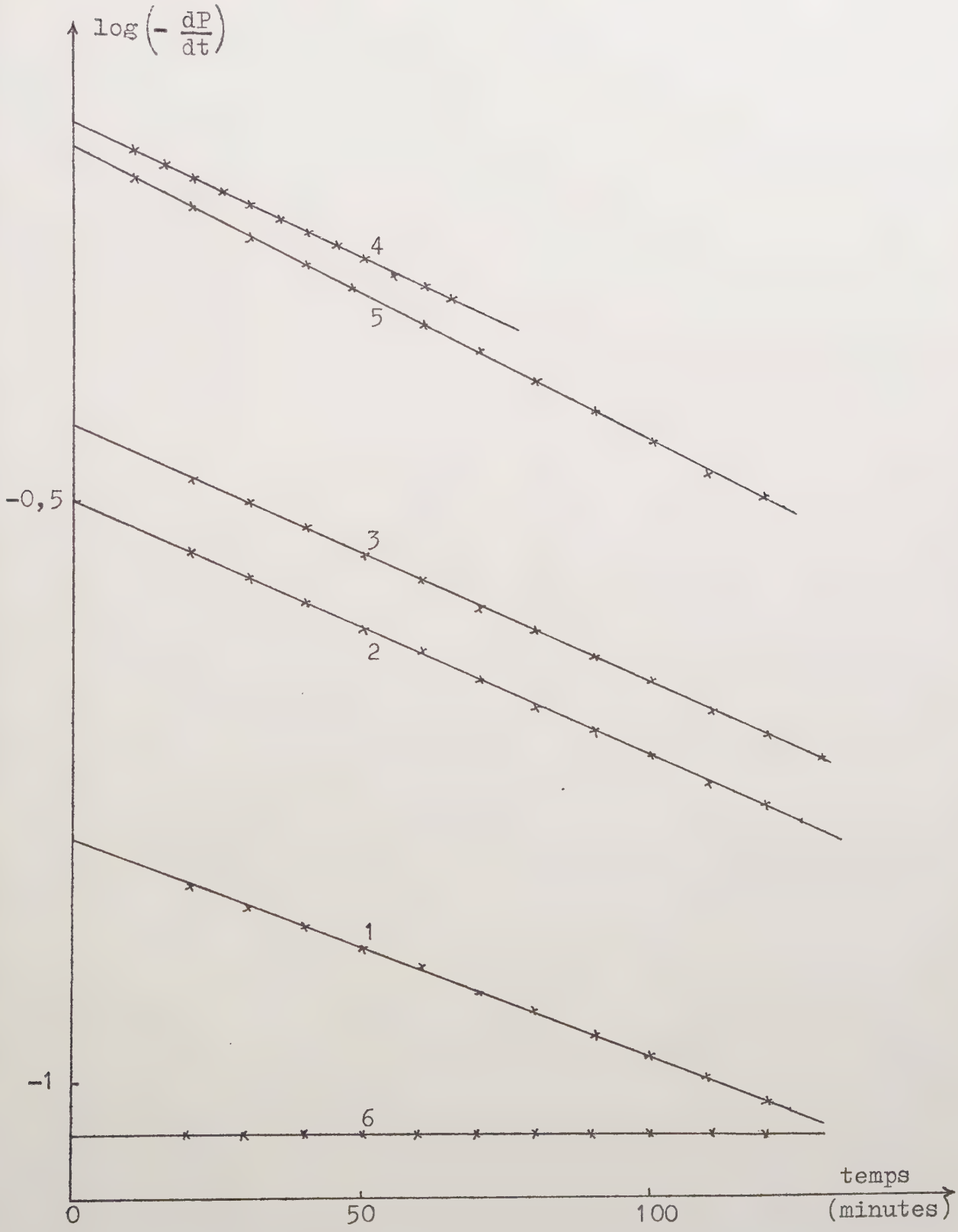


FIG. 21

Les résultats consignés dans le tableau 8 montrent que la vitesse initiale de la réaction est directement proportionnelle à la pression partielle de l'hydrogène dans le mélange initial, à condition toutefois que l'éthylène ne se trouve pas en excès (Expérience N°6) ce qui a pour effet de diminuer sensiblement la vitesse. Cette proportionnalité suggère que la vitesse de la réaction est du premier ordre par rapport à la pression d'hydrogène et ne dépend pas de la pression d'éthylène lorsque ce réactif n'est pas en excès dans le mélange, c'est-à-dire lorsque $H_2/C_2H_4 \geqslant 1$.

Si cette hypothèse est vérifiée il est possible d'écrire

$$-\frac{dP}{dt} = k\, p_H^1 \times p_E^o$$

Mais $$\frac{dP}{dt} = \frac{dp_H}{dt}$$

Donc $$-\frac{dp_H}{dt} = k\, p_H$$

$$\frac{dp_H}{p_H} = -k\, dt$$

Et par intégration de cette équation il vient

$$\ln p_H = -kt + \ln (p_H)_o$$

$(p_H)_o$ représentant la pression partielle de l'hydrogène dans le mélange au temps zéro. En utilisant les logarithmes décimaux cette équation s'écrit :

$$\log \frac{p_H}{(p_H)_o} = -(k \times 0{,}4343)\, t = -k't$$

Ainsi, quel que soit P_o , x étant au moins égal à l'unité, les courbes représentatives des variations de $\log \left[p_H/(p_H)_o\right]$ en fonction du temps doivent se confondre en une même droite passant par l'origine des ordonnées et dont la pente représente au facteur 0,4343 près, la constante de vitesse de la réaction à une température donnée. Les courbes de la figure 22, de même pente et très rapprochées, montrent que l'expérience confirme avec une très bonne approximation l'hypothèse cinétique émise ci-dessus. Il faut noter également que pour les mélanges réactifs dans lesquels

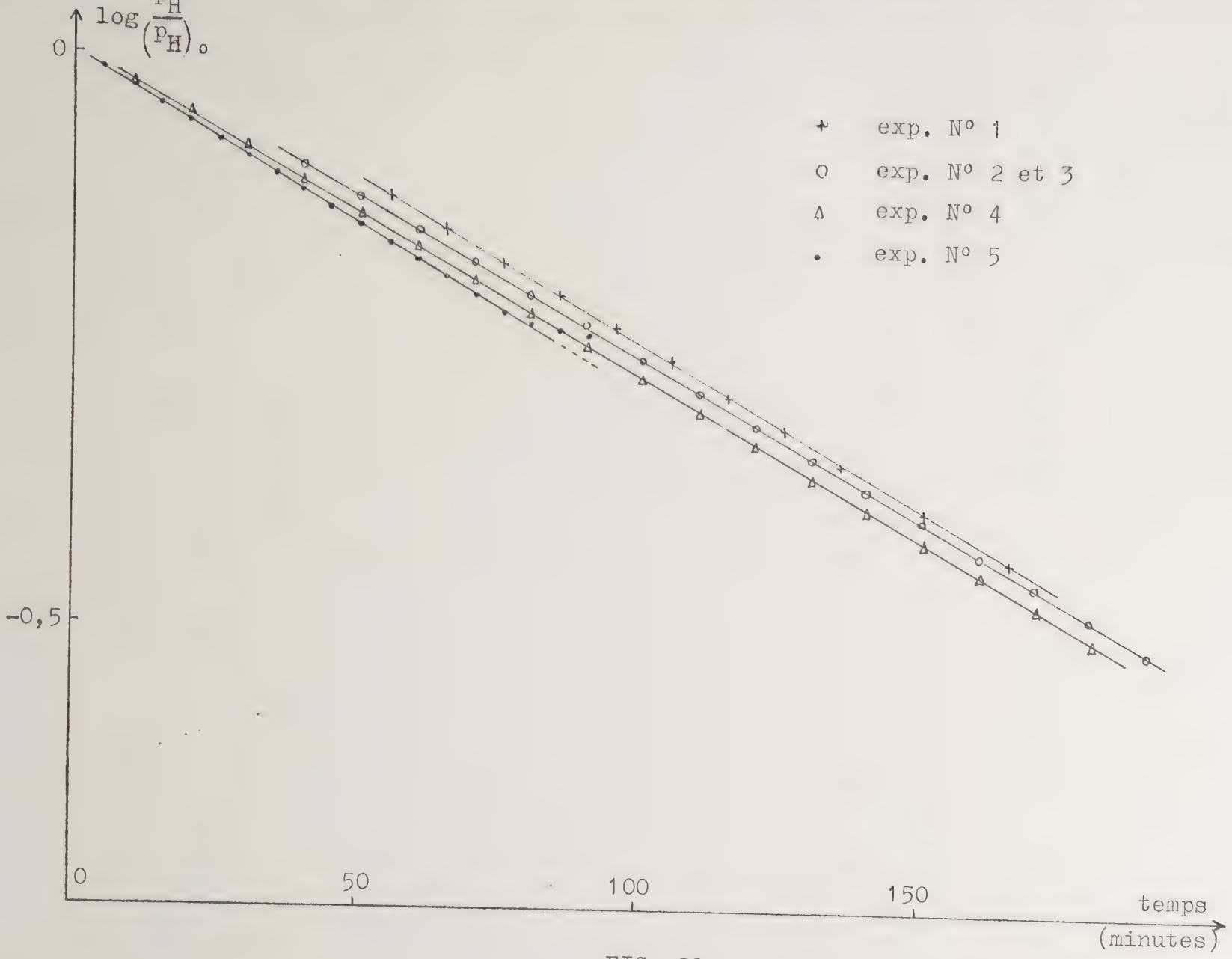

$\log \frac{p_H}{(p_H)_o}$
0
-0,5
0
50
100
150
temps
(minutes)
+ exp. N° 1
o exp. N° 2 et 3
Δ exp. N° 4
• exp. N° 5

FIG. 22

l'hydrogène intervient sous une pression inférieure à 100 mm Hg une courte période d'induction, au cours de laquelle la loi d'ordre 1 n'est pas observée, apparaît au début de la réaction. Ce phénomène sera interprété ultérieurement. La constante de vitesse ne dépend donc pas de la pression initiale d'hydrogène et elle peut être confondue avec la vitesse spécifique ([72]), la surface du catalyseur étant de 22 m2 dans tous les cas.

Il est donc bien établi que la réaction d'hydrogénation de l'éthylène catalysé par l'oxyde de zinc suit, dans les conditions qui ont été décrites, une loi cinétique d'ordre 1 par rapport à la pression partielle d'hydrogène, dans la mesure où le mélange réactif initial ne comprend pas un excès d'éthylène.

Ce résultat se retrouve dans les travaux effectués sur divers catalyseurs métalliques qui ont été résumés au début de ce chapitre. Le mécanisme réactionnel est en accord avec l'équation (11 b) dérivée de la théorie cinétique de LANGMUIR. L'hydrogène et l'éthylène se comportent comme s'ils étaient adsorbés réversiblement sur deux types de sites distincts de la surface. Mais l'adsorption d'éthylène doit être forte, de façon que les sites soient saturés, alors que celle d'hydrogène doit être faible, l'interaction se produisant aux frontières des phases adsorbées.

Il est cependant utile de discuter les mécanismes représentés par les autres équations. L'équation (10 a) , pour un seul type de sites adsorbant l'hydrogène et l'éthylène, doit être rejetée car elle ne conduit en aucun cas à l'ordre 1. Il est donc nécessaire d'admettre que l'hydrogène et l'éthylène sont adsorbés sur des sites de types différents ce qui conduit à l'équation générale (11 a). D'après cette équation si les adsorptions d'hydrogène et d'éthylène étaient fortes, l'ordre de la réaction serait nul car 1 peut alors être négligé devant $b_H p_H$ et devant $b_E p_E$. Si ces adsorptions étaient faibles, en négligeant $b_H p_H$ et $b_E p_E$ devant 1, l'ordre de la réaction serait 2. Seul le cas limite représenté par l'équation (11 b), pour une adsorption forte d'éthylène et faible d'hydrogène, correspond à l'ordre expérimental.

L'équation 12 qui fait intervenir une adsorption d'éthylène sur un type de sites et une adsorption mixte d'hydrogène et d'éthylène sur un autre type de sites conduit à la même équation (11 b) lorsque l'adsorption est importante sur la première catégorie de sites et faible sur la seconde. Si l'adsorption d'éthylène était importante sur les deux types de sites, l'équation 12 serait identique à l'équation (10 b) dérivée de (10 a) déjà rejetée.

Ainsi le seul mécanisme en accord avec les résultats expérimentaux est celui qui exige que l'éthylène recouvre presque entièrement tous ses sites d'adsorption, l'hydrogène n'étant que faiblement adsorbé sur les autres sites.

Il est alors possible de concevoir que la période d'induction observée dans les expériences effectuées avec des mélanges réactifs dans lesquels l'hydrogène intervient sous une pression inférieure à 100 mm Hg, provient de ce que les équilibres d'adsorption des réactifs sur le catalyseur ne s'établissent pas instantanément. Etant données les conditions d'adsorption qui viennent d'être exposées, il est vraisemblable que c'est l'adsorption d'hydrogène qui est la plus lente. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par les expériences N° 4 et 5, relatives à des mélanges réactifs comportant des pressions d'hydrogène de l'ordre de 100 mm Hg, et pour lesquelles n'apparaît aucune période d'induction. Dans ce cas en effet la pression d'hydrogène étant élevée, la vitesse d'adsorption de ce réactif l'est également et l'équilibre d'adsorption doit être atteint en un temps plus court que pour les autres expériences.

Le mécanisme de RIDEAL faisant intervenir l'éthylène adsorbé et l'hydrogène de la phase gazeuse ou de la couche de Van der Waals est également en accord avec les caractères cinétiques de la réaction et notamment avec l'ordre 1 par rapport à l'hydrogène.

$$(C_2H_4)_{ads} + (H_2)_{gaz} \longrightarrow (C_2H_6)_{gaz}$$

Si la réaction se fait suivant ce mécanisme et si la surface est saturée d'éthylène fortement adsorbé, la vitesse est bien directement proportionnelle à la pression d'hydrogène

$$v = k\,\theta_E\,p_H \qquad (14)$$

BOUDART ([73]) a proposé un mécanisme radicalaire en établissant un parallèle entre la réaction homogène et la réaction catalytique. Il est généralement admis que le mécanisme de la réaction homogène est un mécanisme en chaînes ([74])

$$H_2 + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5^* + H^* \qquad \text{Réaction initiale}$$

$$H^* + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5^* \qquad \left.\right\} \text{Réactions de propagation}$$

$$H_2 + C_2H_5 \longrightarrow C_2H_6 + H^* \qquad \left.\right\}$$

$$H^* + C_2H_5^* \longrightarrow C_2H_6 \qquad \text{Réaction d'interruption}$$

BOUDART suggère que le catalyseur intervient simplement pour remplacer la difficile étape initiale par le processus hétérogène ([15]) plus aisé:

$$C_2H_{4(ads)} + H_{2(gaz)} \longrightarrow C_2H_{5(ads)}^* + H_{(ads)}^* \qquad (15)$$

suivi de

$$C_2H_{5(ads)}^* + H_{(ads)}^* \longrightarrow C_2H_{6(gaz)}$$

L'étape qui limite la vitesse de la réaction se ferait suivant le mécanisme de RIDEAL.

Il convient alors de discuter en admettant successivement le mécanisme de LANGMUIR-HINSHELWOOD puis celui de RIDEAL, les résultats obtenus avec le mélange réactif comprenant un excès d'éthylène (Tableau 8, expérience N°6, $(p_H)_o$ = 51,7 mm Hg $(p_E)_o$ = 103,4 mm Hg). Dans ce cas la vitesse de la réaction ne suit plus une loi du premier ordre. La figure 23 montre que la pression totale P varie linéairement en fonction du temps jusqu'à un taux de réaction de 60 %. Au cours de cette période la vitesse est donc constante, ce qui correspond à une loi cinétique d'ordre

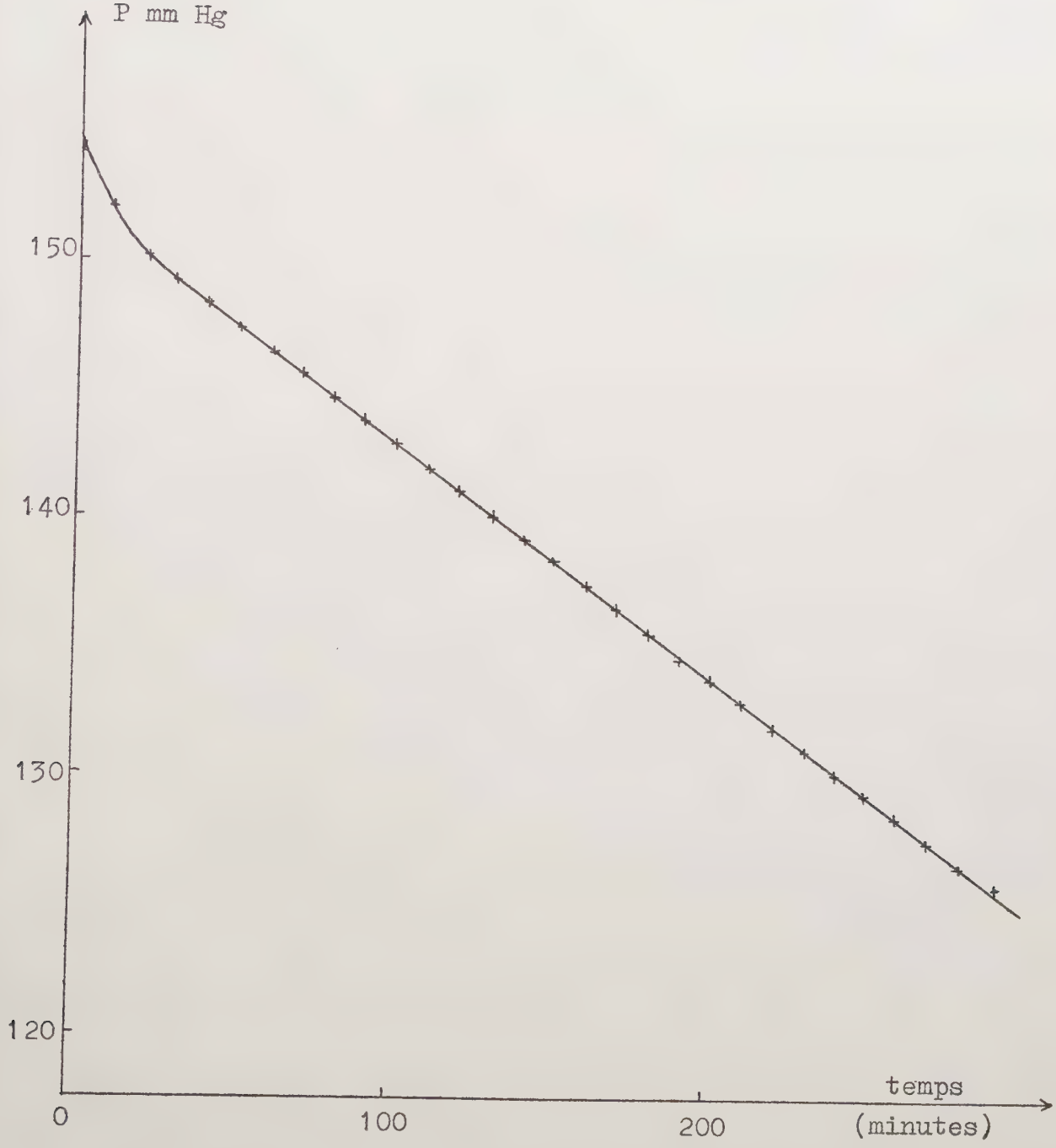


FIG. 23

zéro, puis elle décroît jusqu'à la fin de la réaction.

Le mécanisme représenté par les équations 10 pour une surface uniforme pourrait conduire à une vitesse constante, mais seulement pour un mélange équimoléculaire, la surface du catalyseur étant saturée par l'un des réactifs, l'autre étant faiblement adsorbé (équation 10 b). Or l'expérience N°6 de vitesse constante est relative à un mélange comportant un excès d'éthylène. Comme ces équations ne conviennent pas il est de nouveau conclu que la surface du catalyseur n'est pas uniforme et que l'hydrogène et l'éthylène s'adsorbent sur des sites de types différents.

L'équation (11 a) pour une surface hétérogène implique également une vitesse constante dans le cas où l'adsorption des deux réactifs est importante, comme cela a été envisagé plus haut. Mais il a été montré que les résultats de l'expérience N°5 où l'hydrogène intervient sous une pression initiale de 102,7 mm Hg, deux fois plus forte par rapport à celle de l'expérience N°6, ne peuvent être interprétés qu'en admettant une faible adsorption de ce réactif. Il ne serait donc pas logique de supposer que dans l'expérience N°6 pour laquelle la pression initiale de l'hydrogène est plus faible (51,7 mm Hg) l'adsorption de ce même réactif est maintenant importante.

L'équation 12 doit être rejetée car elle ne conduit à l'ordre zéro qu'en admettant que l'hydrogène et l'éthylène sont fortement adsorbés sur leurs sites respectifs et que l'éthylène est faiblement adsorbé sur les sites qui adsorbent l'hydrogène. Un tel raisonnement conduit au cas représenté par l'équation(11 a), elle même déjà rejetée.

Dans le cadre du mécanisme de LANGMUIR-HINSHELWOOD, l'ordre expérimental zéro ne peut donc résulter que d'une compensation entre deux phénomènes, l'un diminuant la vitesse de la réaction, l'autre intervenant en sens inverse. Il a été montré précédemment que la vitesse d'adsorption de l'hydrogène est vraisemblablement faible et que, de ce fait, l'équilibre d'adsorption n'est

atteint qu'au bout d'un certain temps. Au cours de cette période le coefficient d'adsorption b_H de l'hydrogène ne peut qu'augmenter jusqu'à sa valeur à l'équilibre. Aussi dans la période initiale de la réaction, une compensation entre la diminution de la pression d'hydrogène et l'augmentation de b_H peut conduire à une vitesse constante [équation (11 b)] . Il est à remarquer que dans ce cas la vitesse initiale expérimentale serait inférieure à la valeur théorique extrapolée au temps zéro. Dans le cas où le mélange réactif comprend un excès d'éthylène, le rapport entre les vitesses d'adsorption de l'hydrogène et de l'éthylène est encore plus faible que pour un mélange équimoléculaire. Il est alors possible d'envisager que l'éthylène, ayant saturé ses propres sites d'adsorption, concurrence l'hydrogène pour le deuxième type de sites puisque l'équilibre d'adsorption de l'hydrogène n'est pas réalisé rapidement. L'équation (12) qui est représentative du mécanisme d'après lequel l'éthylène s'adsorbe également sur les sites spécifiques de l'hydrogène se ramène à l'équation (11 b) seule retenue jusqu'ici.

En résumé l'équation (11 b) représente la vitesse de la réaction si l'équilibre d'adsorption est atteint et conduit à l'ordre 1 par rapport à l'hydrogène. Cette même équation, en cas d'absence d'équilibre, explique, du fait de la variation du coefficient d'adsorption de l'hydrogène, tout ordre inférieur à l'unité. Il en est ainsi durant la période d'induction des expériences effectuées avec des mélanges pour lesquels la pression initiale d'hydrogène est inférieure à 100 mm Hg et dans le cas particulier de l'expérience N°6 où l'ordre expérimental est fortuitement nul jusqu'à un taux de réaction d'environ 60 %.

Si la réaction d'hydrogénation de l'éthylène s'effectue selon le mécanisme de RIDEAL, la surface du catalyseur étant toujours saturée par rapport à l'éthylène, il est difficile de concevoir que l'ordre de la réaction ne reste pas égal à l'unité lorsque le mélange comprend un excès d'éthylène. Même si l'éthylène se polymérise sur la surface du catalyseur ([64]), en admettant que le polymère formé puisse subir une hydrogénation dégradante, la vitesse

de la réaction doit encore être directement proportionnelle à la pression d'hydrogène, d'après le mécanisme de RIDEAL. De plus, du fait de la formation possible d'autres hydrocarbures, cette réaction s'accompagnerait d'une variation de pression vraisemblablement différente de celle qui correspond à l'équation réactionnelle 13 et qui est effectivement mesurée dans l'expérience N°6. Si seul l'éthylène monomère participe à la réaction, le polymère étant inactif, l'ordre ne peut qu'augmenter en tendant vers 2 au fur et à mesure que le polymère recouvre et empoisonne la surface du catalyseur. L'ordre zéro ne pourrait alors être interprété qu'en admettant une compensation entre la diminution de la pression d'hydrogène et l'accroissement de la surface active recouverte par l'éthylène monomère, accroissement dû à une dépolymérisation lorsque la pression de l'éthylène dans la phase gazeuse diminue. Un tel phénomène intervenant à température constante et pour de faibles variations de la pression d'éthylène est très peu vraisemblable.

En conclusion si le mécanisme de RIDEAL précédemment exposé permet de rendre compte de l'ordre 1 par rapport à l'hydrogène, observé lorsque le mélange réactif initial ne comprend pas un excès d'éthylène, seul le mécanisme de LANGMUIR-HINSHELWOOD permet d'interpréter tous les résultats cinétiques obtenus au cours de cette étude, quelles que soient la composition et la pression du mélange initial.

Les mesures de conductivité électrique effectuées par ARGHIROPOULOS ([26]) sur des échantillons d'oxyde de zinc ayant subi les mêmes prétraitements que nos catalyseurs ont montré qu'à 150°C une adsorption d'éthylène, tout comme une adsorption d'oxygène, provoque une diminution de la conductivité, une adsorption d'hydrogène s'accompagnant au contraire d'une augmentation de celle-ci. Mais le mélange équimoléculaire sous une pression de 100 mm entraîne une augmentation de la conductivité de l'échantillon alors que, d'après les variations relatives de conductivité dues à chaque

réactif pris isolément, c'est une diminution de conductivité qui devrait être observée. Il est donc possible d'admettre qu'en présence des deux gaz adsorbés il puisse se former d'autres individualités dont l'influence sur la conductivité ne peut plus être prévue à partir de l'adsorption des gaz pris isolément.

Selon MIASNIKOV ([75]) la chimisorption de l'hydrogène sur l'oxyde de zinc se fait dans une première étape à l'état moléculaire ce qui n'entraîne pas de changement appréciable de la conductivité de l'adsorbant. Puis les molécules d'hydrogène chimisorbées se dissocient en atomes, ces atomes étant ionisés pratiquement en totalité, sous forme de H^+, avec une faible énergie d'activation (environ 2 Kcal), ce qui conduit à une augmentation brutale et réversible de la conductivité de l'adsorbant.

$$H_{(ads)} \rightleftharpoons H^+ + e^- \qquad (16)$$

Il ne paraît pas probable que la vitesse d'adsorption d'hydrogène sous forme moléculaire détermine la vitesse globale de la réaction (étape la plus lente) car dans ces conditions, comme cela a été précisé, le mécanisme de la réaction serait celui de RIDEAL et par ailleurs aucune période d'induction ne devrait être observée. Par contre la réaction de dissociation en atomes de l'hydrogène adsorbé sur l'oxyde de zinc doit se produire avec une énergie d'activation appréciable. C'est donc cette étape qui doit être la plus lente. En effet l'éthylène étant fortement adsorbé sa vitesse d'adsorption doit être élevée.

Il est alors possible d'envisager le mécanisme suivant pour la réaction d'hydrogénation de l'éthylène

$$C_2H_{4(gaz)} \rightleftharpoons C_2H_{4(ads)}$$

$$H_{2(gaz)} \rightleftharpoons H_{2(ads)}$$

$$H_{2(ads)} \rightleftharpoons 2\,H_{(ads)}$$

$$C_2H_{4(ads)} + 2\,H_{(ads)} \rightleftharpoons C_2H_{6(gaz)}$$

Il est concevable également que la formation d'éthane donne lieu à un mécanisme radicalaire en chaînes selon le schéma suivant :

$$H_{2(ads)} \rightleftharpoons 2\,H_{(ads)} \qquad (17a)$$ Réaction initiale

$$H_{(ads)} + C_2H_4(ads) \rightleftharpoons C_2H_5^{*}(ads) \qquad (18)$$

$$C_2H_5^{*}(ads) + H_{2(ads)} \rightleftharpoons C_2H_6 + H_{(ads)} \qquad (19)$$

Réactions de propagation

$$C_2H_5^{*}(ads) + H_{(ads)} \rightleftharpoons C_2H_6(gaz) \qquad (20)$$ Réaction d'interruption

Toutefois la dissociation des molécules d'hydrogène chimisorbées (étape 16a) peut être favorisée par l'intervention des molécules d'éthylène adsorbées et le mécanisme précédent serait ainsi amorcé par l'étape (17b)

$$H_{2(ads)} + C_2H_4(ads) \rightleftharpoons H_{ads} + C_2H_5^{*}(ads) \qquad (17b)$$ Réaction initiale

La réaction peut ensuite se propager par action des atomes d'hydrogène(ou des protons) sur les molécules d'éthylène adsorbées (étape 18) et par action des radicaux éthyles sur les molécules d'hydrogène chimisorbées (étape 19), chacune de ces chaînes étant interrompue lorsqu'un radical éthyle réagit avec un atome d'hydrogène (ou un proton) pour donner une molécule d'éthane.

Si l'une des deux étapes (17a) ou 17b) contrôle la vitesse de la réaction globale, si de plus les adsorptions d'éthylène et d'hydrogène satisfont aux conditions énoncées précédemment, un tel mécanisme peut rendre compte des caractères cinétiques de la réaction étudiée et en particulier de l'ordre 1 de cette réaction par rapport à la pression de l'hydrogène dans la phase gazeuse.

Si l'étape (17b) est la seule étape initiale de la réaction, le mécanisme qui vient d'être décrit est tout à fait parallèle à celui qui a été proposé par SEMENOV ([74]) pour la réaction homogène. Ce rapprochement suggère que le catalyseur permet principalement de substituer à la difficile étape initiale du processus homogène, l'étape (17b) plus facile, vraisemblablement en raison

de la dissociation de la molécule d'hydrogène chimisorbée et de l'ouverture partielle de la double liaison de la molécule d'éthylène à l'état adsorbé. La dissociation de l'hydrogène adsorbé en présence d'éthylène et la formation de radicaux éthyles peuvent d'ailleurs fournir une explication de l'augmentation de la conductivité d'un échantillon d'oxyde de zinc mis en présence du mélange réactionnel.

B- Influence de la température d'activation du catalyseur et de la température de la réaction sur la constante de vitesse.

a/-Influence de la température d'activation du catalyseur

Dans le but d'apprécier l'influence de la température d'activation du catalyseur sur la constante de vitesse de la réaction, un échantillon d'oxyde de zinc a été chauffé à 400°C sous vide, le protocole d'activation demeurant identique à celui qui a été décrit antérieurement.

La surface spécifique de l'oxyde de zinc ayant subi un tel traitement est de 10 m2/g. L'échantillon étudié pesant 700 mg, sa surface est donc de 7 m2.

Une expérience d'hydrogénation de l'éthylène a été ensuite réalisée à 150°C à partir d'un mélange équimoléculaire sous une pression de 130 mm Hg. La figure 24 montre que le logarithme de la fraction $p_H/(p_H)_o$ reste toujours une fonction linéaire du temps. Par conséquent l'ordre de la réaction est encore égal à l'unité. La pente de la droite représentée sur la figure 24 conduit à la valeur de la constante de vitesse de la réaction pour l'échantillon de catalyseur mis en oeuvre:

$$k = 2,7 \times 10^{-3} \left[\text{minute}\right]^{-1}$$

Pour pouvoir comparer cette valeur aux valeurs correspondantes des expériences précédentes il est nécessaire de les ramener à une même surface, soit par exemple 22 m^2. Dans ces conditions

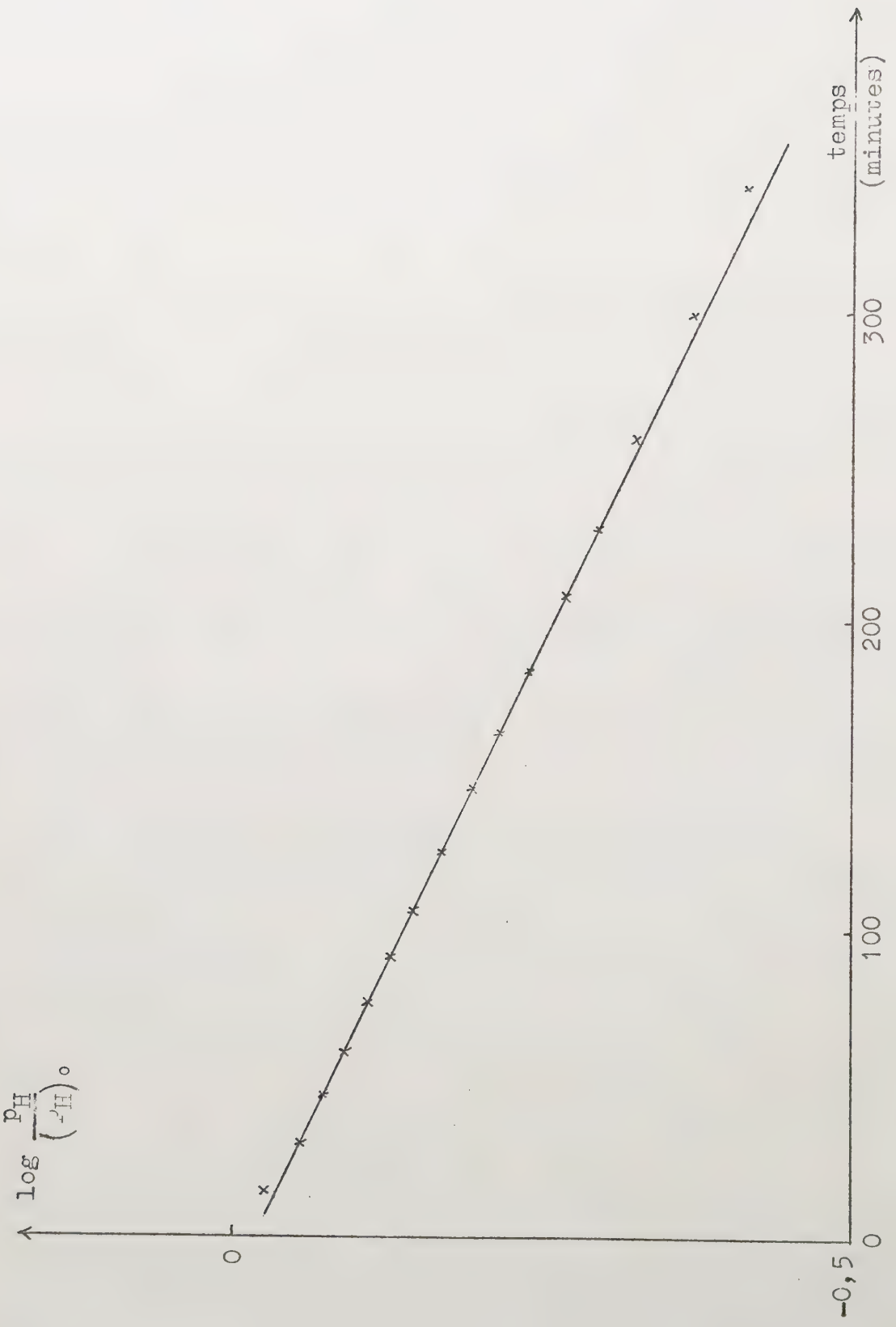


FIG. 24

$$k' = \frac{k \times 22}{7} = 8,5 \times 10^{-3} \quad [\text{minute}]^{-1}$$

alors que pour le catalyseur activé à 250°C:

$$k = 6,5 \times 10^{-3} \ [\text{minute}]^{-1}$$

Ainsi il apparaît que la constante de vitesse de la réaction effectuée sur le catalyseur activé à 400° est légèrement supérieure à celle de la réaction effectuée sur le catalyseur activé à 250°C. L'influence du traitement activant sur les propriétés catalytiques sera examinée dans le chapitre suivant, lors de la discussion de l'effet d'empoisonnement par l'oxygène. Mais il est dès maintenant possible de conclure que l'activation à 400° conduit à un catalyseur moins intéressant du fait de la diminution de sa surface spécifique. L'activité par unité de masse du catalyseur est diminuée.

b/-Influence de la température de la réaction sur la constante de vitesse: Energie d'activation.

L'influence de la température sur la constante de vitesse de la réaction a été étudiée pour le catalyseur activé à 250°C, avec des mélanges stoechiométriques dans un domaine de température compris entre 140° et 162°C. Les courbes de la figure 25 représentent pour chacune des trois températures considérées les variations de la pression totale en fonction du temps. Les valeurs des constantes de vitesse données par le tableau 9 ont été calculées à partir

Tableau 9

Température (°C)	$(p_H)_o$ mm Hg	$(p_E)_o$ mm Hg	Constante de vitesse $[\text{minute}]^{-1}$
140	51,5	51,5	$3,6 \times 10^{-3}$
150	51,5	51,5	$6,5 \times 10^{-3}$
162	52,3	52,3	$1,4 \times 10^{-2}$

des courbes de variation de $\log[p_H/(p_H)_o]$ en fonction du temps (figure 26) et sont relatives à un même poids de 700 mg de catalyseur de surface égale à 22 m2.

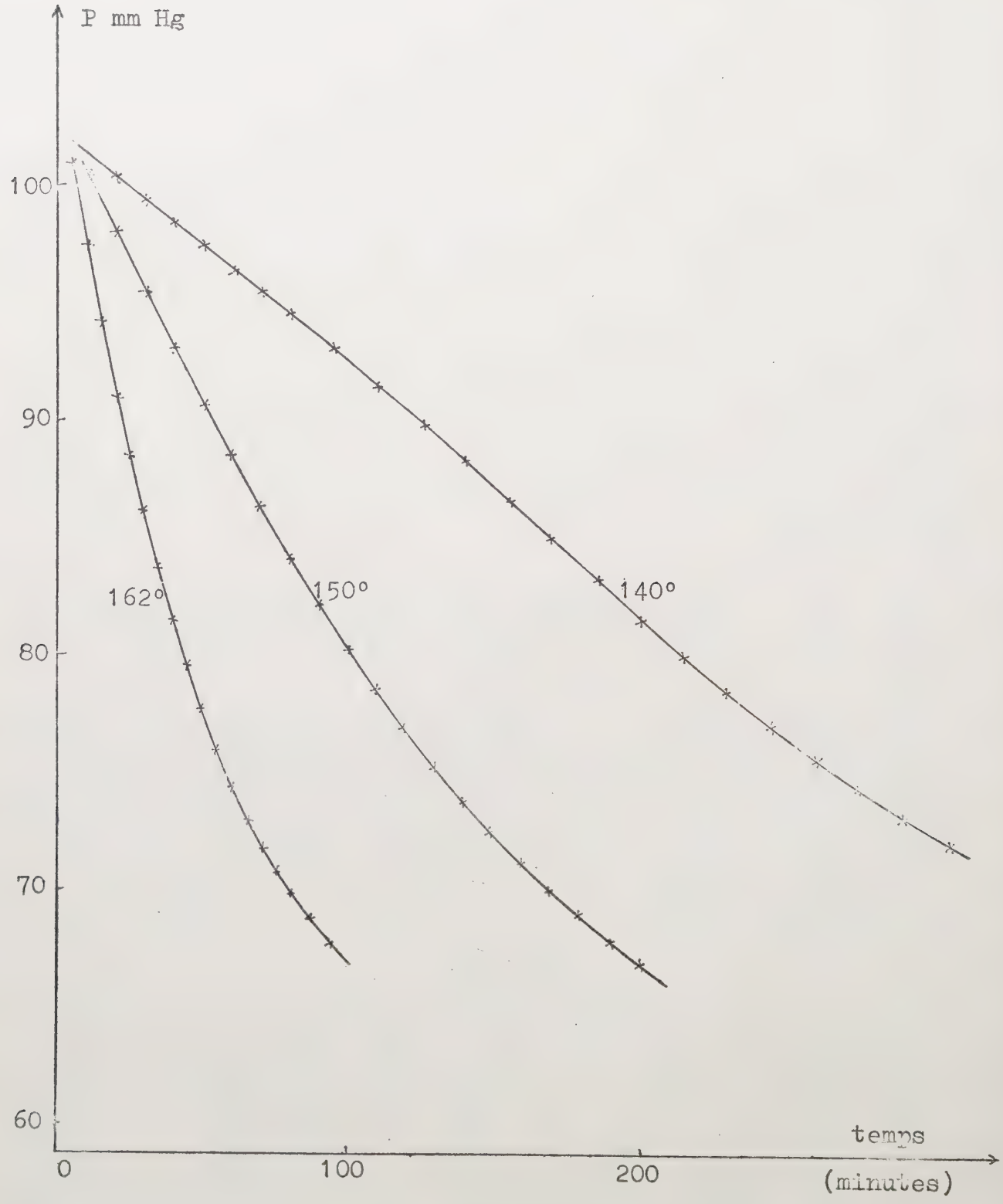


FIG. 25

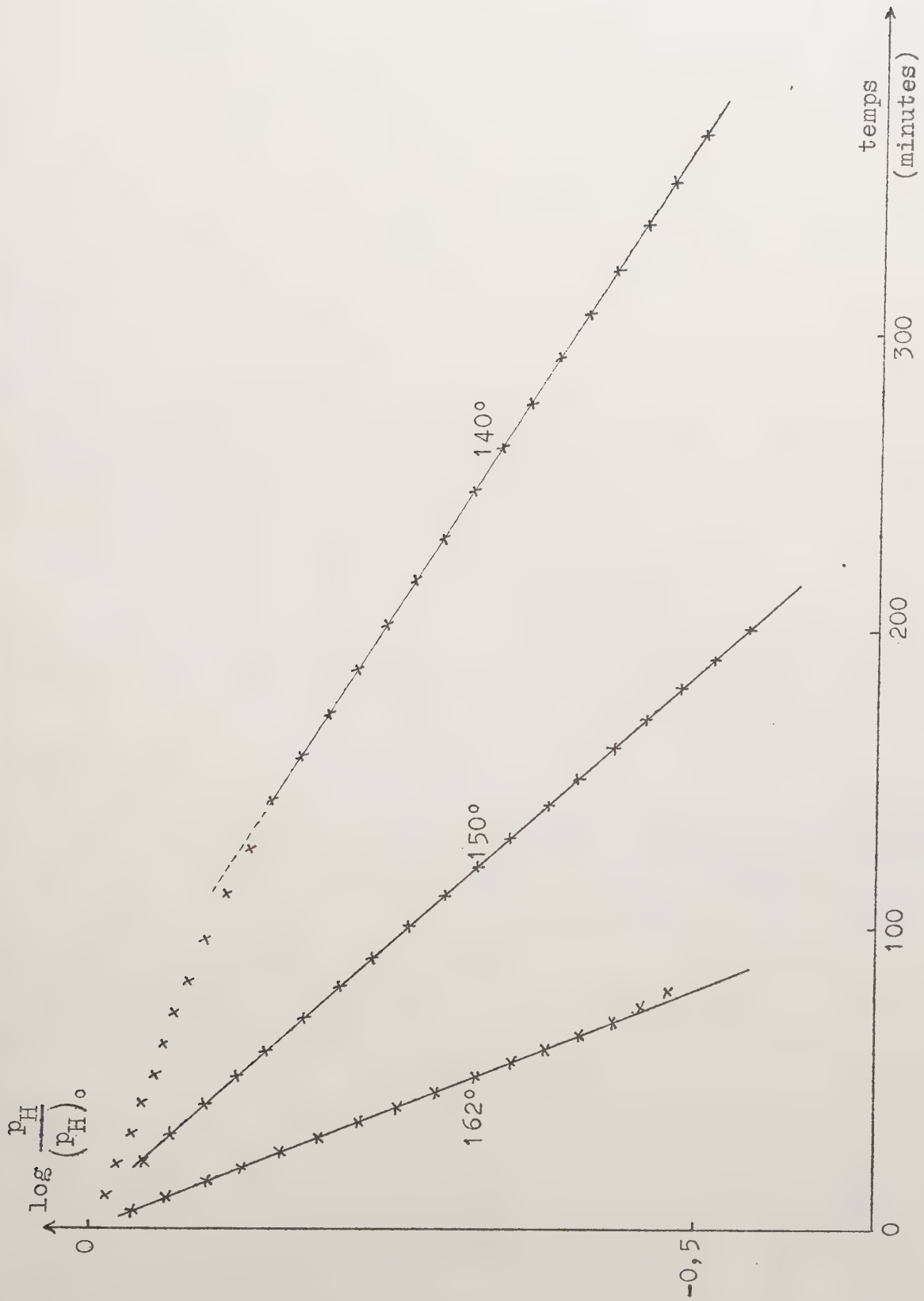


FIG. 26

A 140°C la vitesse de la réaction ne suit la loi d'ordre 1 qu'après une période initiale au cours de laquelle elle est sensiblement constante. La courbe correspondante de la figure 25 montre en effet qu'au cours de cette période la variation de la pression totale est proportionnelle au temps. Si la vitesse d'adsorption diminue plus rapidement avec la température que la vitesse de la réaction, tout en lui restant supérieure puisque le mécanisme de RIDEAL a été rejeté, l'équilibre d'adsorption est atteint pour un taux de réaction plus avancé, ce qui correspond à une période d'induction plus longue.

L'énergie d'activation apparente de la réaction a été déterminée en portant les valeurs de la constante de vitesse, indiquées dans le tableau 9, dans un diagramme d'Arrhenius (fig.27).

$$E_a = 22,4 \quad K \text{ cal/mole}$$

le facteur préexponentiel ayant pour valeur

$$A = 2,6 \times 10^9 \left[\text{minute}\right]^{-1}$$

Pour une surface de 22 m^2 de catalyseur la vitesse de la réaction est alors représentée par la relation

$$v = 2,6 \times 10^9 \times e^{-22400/RT} \left[H_2\right]^1 \left[C_2H_4\right]^0 \text{ molécules/minute} \qquad (21)$$

Cette expression peut être confrontée avec l'équation correspondante donnant la vitesse de la réaction homogène en fonction des résultats expérimentaux de PEASE ([76])

$$v = 10^{-11} \times e^{-43150/RT} \left[H_2\right]\left[C_2H_4\right] \quad \text{molécules/seconde}$$

Pour un mélange équimoléculaire d'hydrogène et d'éthylène sous une pression d'une atmosphère, avec $\left[H_2\right] = \left[C_2H_4\right] = 2.10^{19}$, la vitesse initiale du processus homogène serait :

$$v_i = 4.10^{27} \, e^{-43150/RT} \quad \text{molécules/cm}^3 \times \text{sec.} \qquad (22)$$

Dans les mêmes conditions de concentration, l'équation 21 relative à la réaction catalytique s'écrit

$$v_i = 8,6 \times 10^{26} \times e^{-22400/RT} \quad \text{molécules/cm}^3 \times \text{sec.}$$

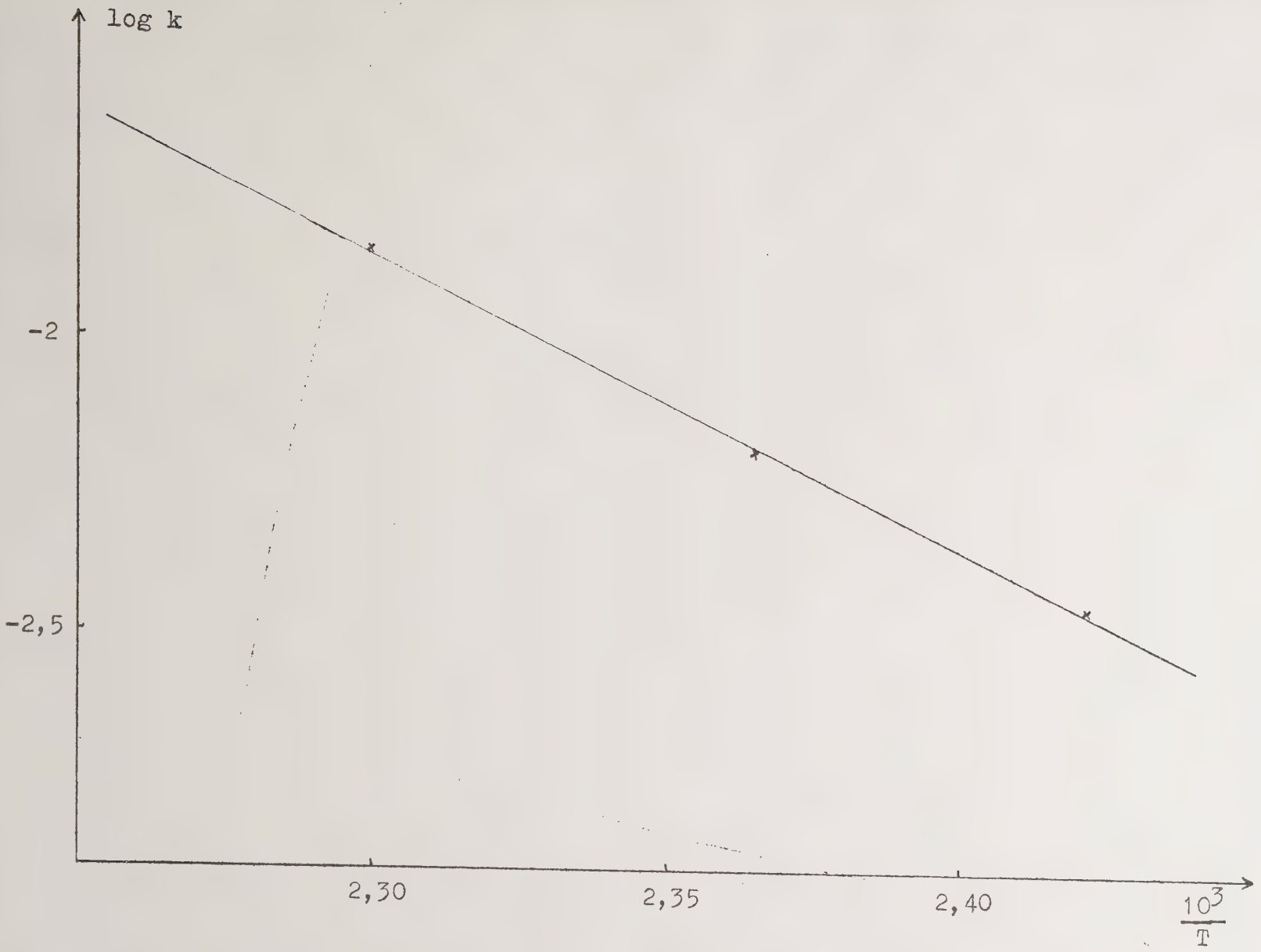


FIG. 27

Cette valeur de la vitesse initiale se rapporte à une surface de catalyseur de 22 m2. Pour pouvoir la comparer à la vitesse initiale du processus homogène exprimée par l'équation 22, il faut la ramener à la surface de la masse de catalyseur contenue dans 1 cm3. Connaissant la surface spécifique, 31 m2/g, et le poids spécifique, 5,6 g/cm3, de l'oxyde de zinc il est possible de calculer cette valeur :

$$v_i = 7{,}8 \times 10^{27}\, e^{-22400/RT} \text{ molécules/cm}^3 \times \text{sec.} \qquad (23)$$

La comparaison des équations 22 et 23 montre que le catalyseur a pour effet d'abaisser l'énergie d'activation de 43 à 22 Kcal alors que le facteur préexponentiel reste sensiblement constant. Cette diminution d'environ deux fois de l'énergie d'activation rend possible l'étude de la réaction catalytique sur l'oxyde de zinc à des températures environ deux fois plus faibles que pour la réaction homogène (420°K au lieu de 800°K).

L'activité du catalyseur est illustrée par la comparaison des vitesses initiales de la réaction homogène et de la réaction catalytique à 400°K par exemple. Le rapport des vitesses

$$\exp\left[(43000-22000)/R \times 400\right] \simeq 10^6$$

représente le facteur accélérateur dû au catalyseur à cette température.

CHAPITRE II

ACTIVITE DES CATALYSEURS DOPÉS ET EMPOISONNEMENT PAR L'OXYGENE

Quelques auteurs seulement on émis des hypothèses sur la nature des centres actifs des catalyseurs de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène. BEECK ([61]) a étudié l'activité d'une série de métaux de transition sous forme de films. Il a trouvé que l'activité catalytique augmente dans l'ordre: tantale, tungstène, chrome, fer, nickel, platine, palladium et rhodium. Le nickel est environ cent fois plus actif que le tantale, mais environ cent fois moins que le rhodium. BEECK a pensé que cette différence d'activité pouvait être attribuée à un facteur géométrique, car la courbe obtenue en portant le paramètre du réseau cristallin en fonction du logarithme de la constante de vitesse à une température donnée présente un maximum pour le rhodium qui est le catalyseur le plus actif. BOUDART ([77]) a donné une autre interprétation des résultats de BEECK en tenant compte de la théorie de la liaison métallique de PAULING ([78]). Il a trouvé une excellente relation entre l'activité catalytique et le taux du caractère d de la liaison métallique. Toutefois le raisonnement concernant les centres actifs des catalyseurs métalliques cités précédemment est essentiellement différent selon que l'une ou l'autre de ces deux interprétations est adoptée. Dans le premier cas l'activité est attribuée à un facteur géométrique alors que dans le second elle est attribuée à un facteur électronique.

L'étude de l'activité des catalyseurs oxydes semi-conducteurs en fonction de leur structure électronique doit pouvoir fournir des renseignements sur le processus qui détermine la vi-

tesse de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène, si toutefois celui-ci fait intervenir un transfert électronique entre les réactifs et le catalyseur.

Les propriétés électroniques de la surface de l'oxyde de zinc ont été modifiées d'une part par prétraitement du catalyseur en atmosphère d'oxygène, d'autre part par introduction dans le réseau de l'oxyde d'ions mono et trivalents, opération décrite pages 22 et 23. L'influence de telles substitutions sur la structure électronique de l'oxyde a été discutée pages 3 et 4.

Un traitement thermique de l'oxyde de zinc en atmosphère d'oxygène provoque simultanément un déplacement vers la gauche des équilibres (1) et (2) rappelés ci-dessous :

$$Zn^{++} + O^{--} \rightleftharpoons Zn_i + \tfrac{1}{2} O_2 \qquad (1)$$

$$Zn_i \rightleftharpoons Zn^{+} + e^{-} \qquad (2)$$

et une adsorption chimique de l'oxygène qui s'accompagne d'un transfert électronique du catalyseur vers l'adsorbat.

$$Zn_i^{+} + e^{-} + \tfrac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons Zn_i^{+} + O^{-}_{(ads)}$$

Un tel traitement entraîne par conséquent une diminution de la concentration en électrons libres. Le tableau 3 montre en effet qu'un échantillon d'oxyde de zinc pur traité pendant 14 heures sous vide à 250°C présente ensuite, à 150°C, une résistance de 63,1 tandis que le même échantillon subissant un traitement thermique identique sous 150 mm d'oxygène présente une résistance de $2,5 \times 10^{11} \Omega$ à 150°C.

De même la substitution à un ion Zn^{++} d'un ion Li^{+} diminue le nombre des électrons libres alors que l'introduction dans le réseau de l'oxyde de zinc d'ions Ga^{+++} provoque une augmentation de la conductivité (page 3 et tableau 3).

1- Empoisonnement de l'oxyde de zinc par l'oxygène

L'oxyde de zinc obtenu par décomposition de l'hydroxyde

à 120°C sous une pression de 10^{-6} mm Hg et chauffé pendant 14 heures à 250°C sous 150 mm d'oxygène ne montre pas d'activité pour la réaction d'hydrogénation de l'éthylène entre 150°C et 200°C, contrairement à ce qui a été observé en l'absence d'un traitement dans l'oxygène (Chapitre précédent). L'empoisonnement est total car cette masse de contact en présence d'un mélange équimoléculaire hydrogène-éthylène sous une pression de 100 mm Hg ne conduit à 170°C à aucune variation décelable de la pression après 24 heures.

Si par la suite ce même échantillon est traité sous vide à 250°C pendant 14 heures, il retrouve à 150°C une activité tout à fait comparable à celle d'un catalyseur élaboré directement sous vide (figure 28).

Les effets d'un traitement plus modéré par l'oxygène ont été examinés. Un échantillon d'oxyde de zinc activé sous vide a été mis en présence de 0,5 mm d'oxygène à 150°C pendant dix minutes. Après évacuation de l'oxygène, une pression statique de 10^{-5} mm Hg ayant été atteinte, une pression de 100 mm Hg du mélange équimoléculaire hydrogène-éthylène a été établie dans l'enceinte. La vitesse d'hydrogénation est alors très faible. Après 24 heures la variation de la pression totale correspond à un taux de réaction de 30 %. Le catalyseur est donc fortement empoisonné .

Deux phénomènes au moins peuvent être envisagés pour interpréter l'empoisonnement des propriétés catalytiques de l'oxyde de zinc par l'oxygène :

- L'adsorption d'éthylène sur le catalyseur activé sous vide provoquant une diminution de la conductivité de l'échantillon, tout comme une adsorption d'oxygène, il est possible de concevoir que le traitement du catalyseur par l'oxygène inhibe simplement toute adsorption ultérieure d'éthylène si ce gaz ne s'adsorbe que sous les sites qui sont actifs également dans l'adsorption d'oxygène. Mais alors, en atmosphère d'éthylène, la conductivité d'un catalyseur traité par l'oxygène ne devrait pas varier. ARGHIROPOULOS a montré qu'au contraire elle augmente ([26]). Ainsi

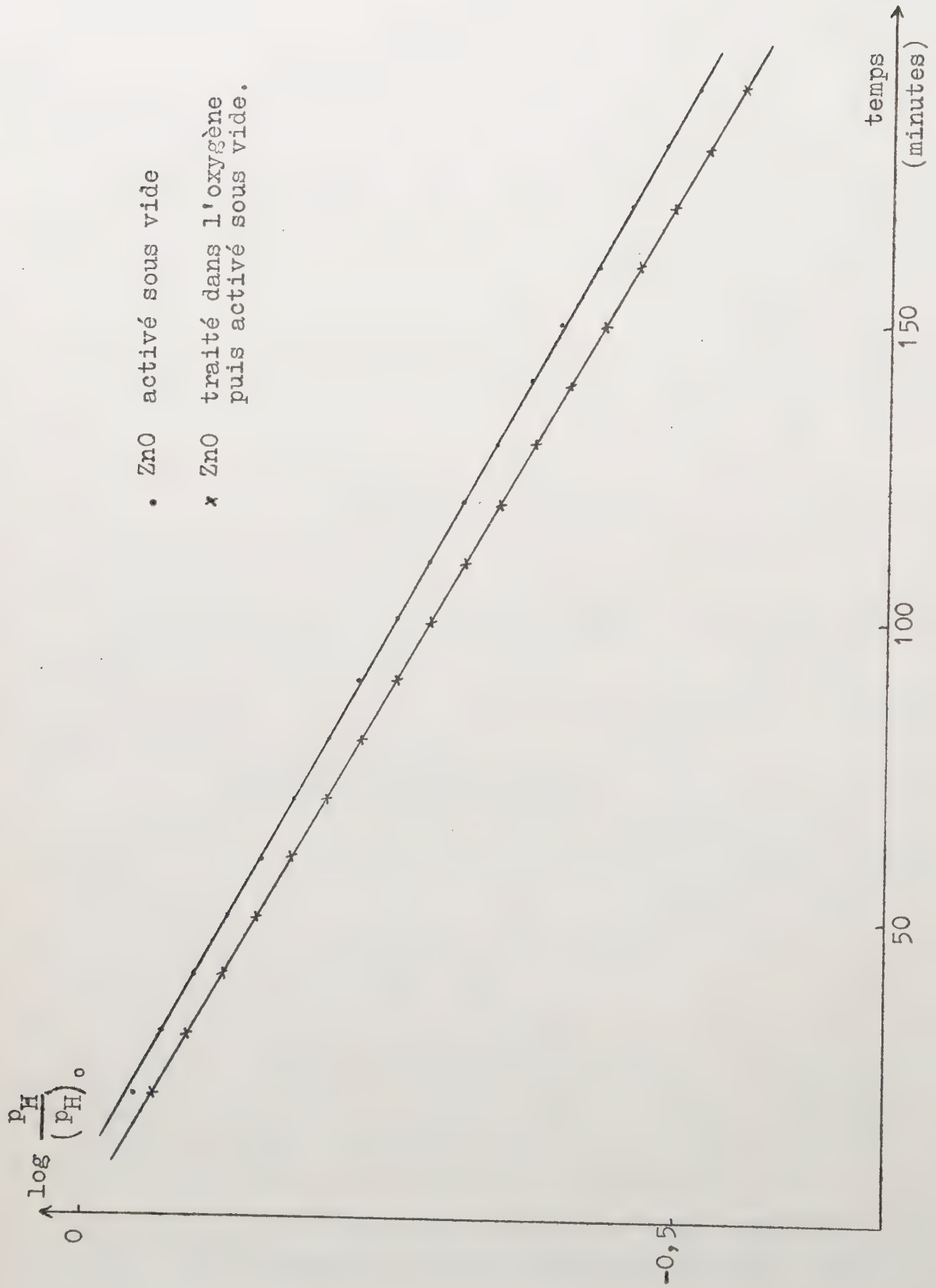

• ZnO activé sous vide
× ZnO traité dans l'oxygène puis activé sous vide.
log $\frac{p_H}{(p_H)_o}$
0
-0,5
50
100
150
temps (minutes)

FIG. 28.

l'éthylène paraît s'adsorber différemment, peut être par réaction avec l'oxygène adsorbé ([79]) et il est probable que sous cette forme il n'est plus hydrogénable.

- L'adsorption d'hydrogène sur l'oxyde de zinc traité par l'oxygène provoque une augmentation de la conductivité. Ce processus s'effectue donc avec un transfert d'électrons de l'hydrogène vers l'adsorbant. Toutefois il est vraisemblable que dans ce cas l'adsorption d'hydrogène se produit sur les ions d'oxygène ce qui conduit à la formation d'ions oxhydriles :

$$H_{(ads)} + O^{--} \rightleftharpoons OH^- + e^-$$

et sous cette forme l'hydrogène ne pourrait participer à la réaction étudiée. Par contre sur l'oxyde de zinc activé sous vide l'hydrogène doit s'adsorber selon le mécanisme préconisé par MIASNIKOV sans qu'il y ait formation d'oxhydriles.

En conclusion de cette étude concernant l'empoisonnement de l'oxyde de zinc par l'oxygène, il apparaît que le rôle essentiel du prétraitement activant est de donner naissance en surface à une phase particulière, probablement l'oxyde de zinc non stoechiométrique semi-conducteur([26]) qui conditionne l'apparition de l'activité catalytique. En effet il vient d'être montré que l'oxyde de zinc traité dans l'oxygène, donc stoechiométrique, est sans activité pour la réaction étudiée et par ailleurs il est bien connu que le zinc métallique est dépourvu d'activité pour les réactions d'hydrogénation ([80]).

2- <u>Activité des catalyseurs dopés</u>

Les catalyseurs dopés par le lithium et le gallium ont été étudiés dans les mêmes conditions que l'oxyde de zinc, mais seulement avec le mélange hydrogène-éthylène équimoléculaire sous des pressions initiales voisines de 100 mm Hg. Tous ont été activés préalablement sous vide à 250°C car en l'absence de ce traitement aucune activité catalytique n'a été observée. Il faut noter que le

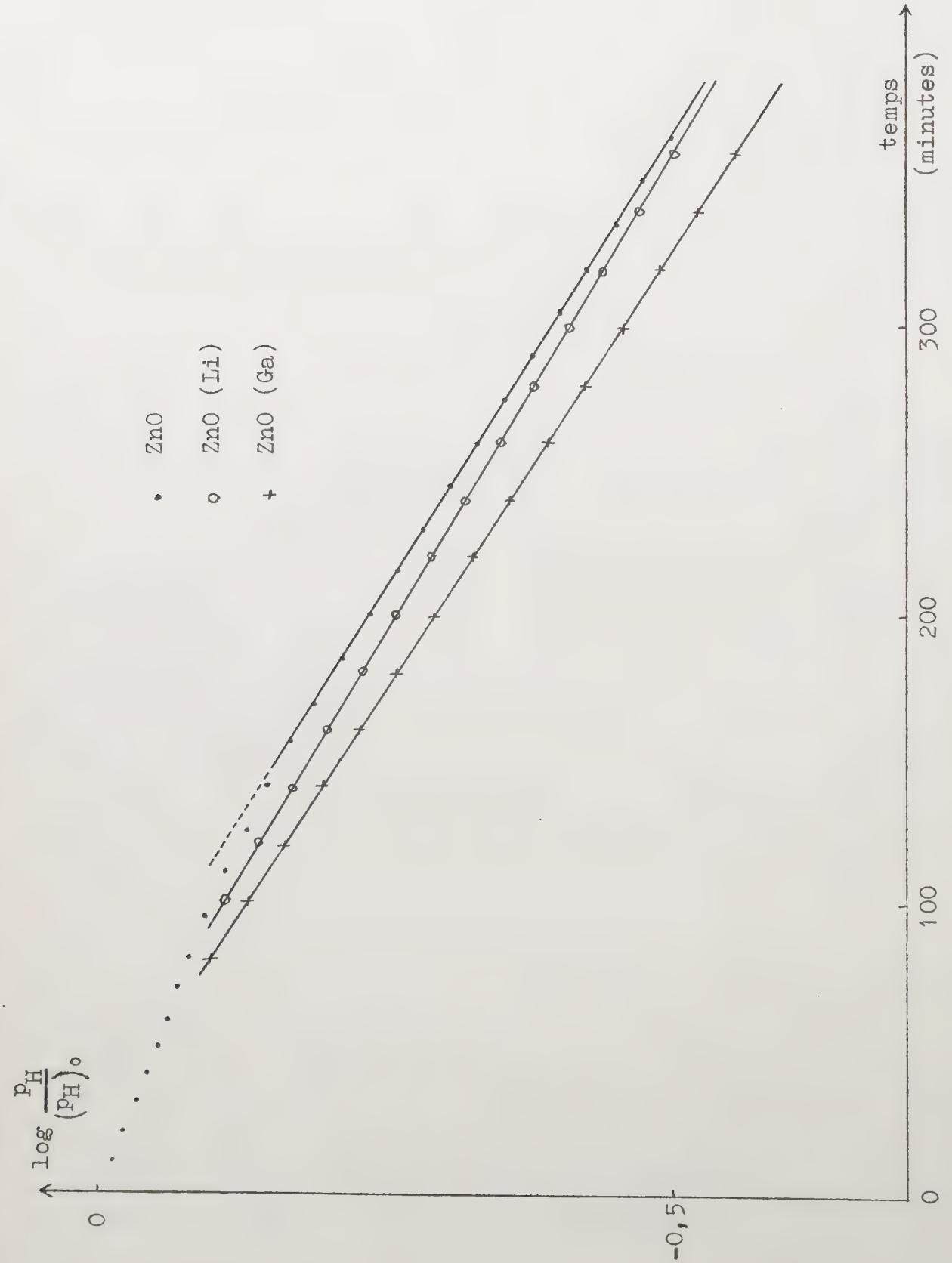

$\log \frac{p_H}{(p_H)_o}$
0
-0,5
0
100
200
300
temps
(minutes)
• ZnO
o ZnO (Li)
+ ZnO (Ga)

FIG. 29

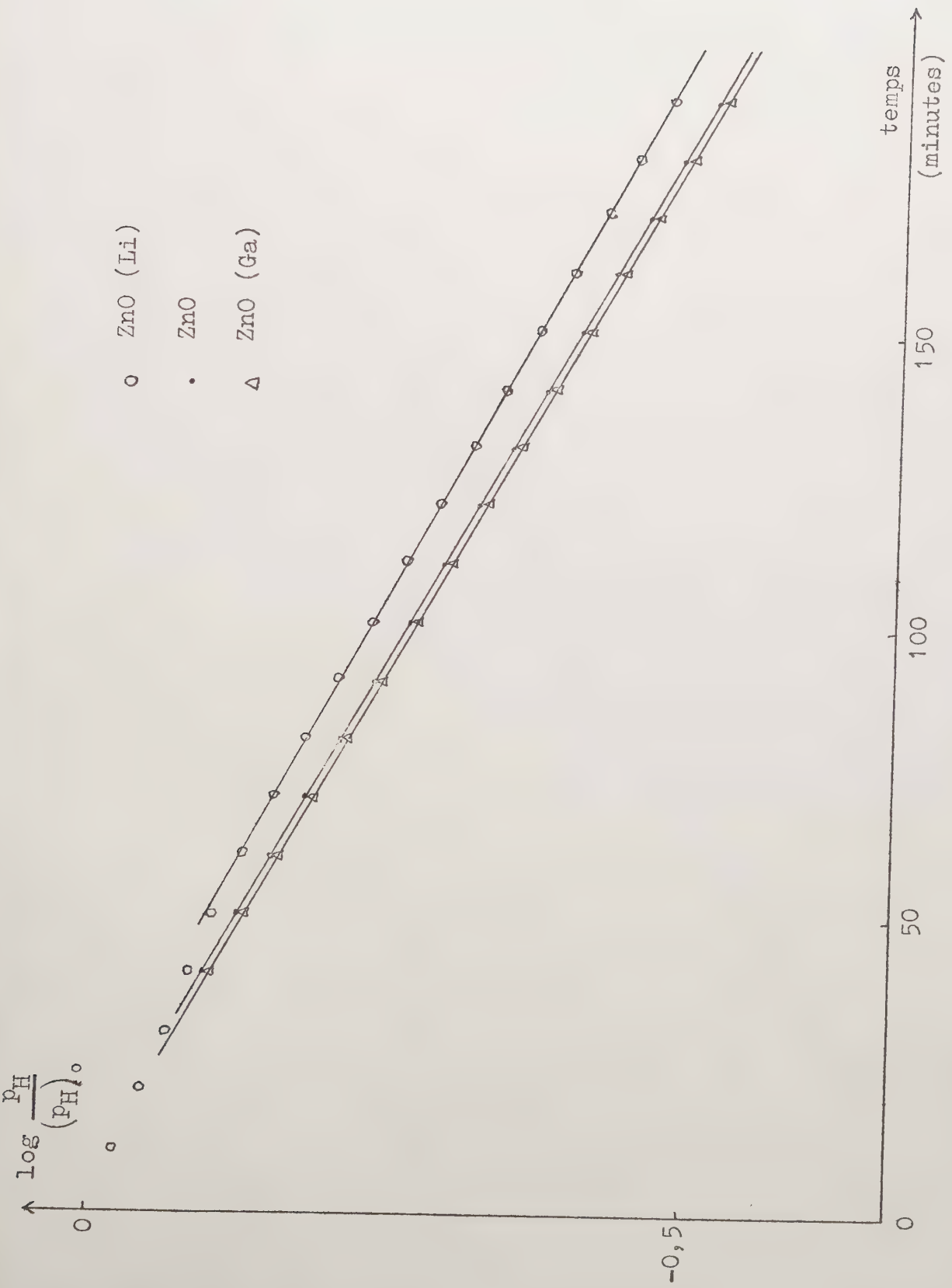

o ZnO (Li)
• ZnO
Δ ZnO (Ga)
$\log \frac{p_H}{(p_H)_o}$
0
-0,5
0
50
100
150
temps
(minutes)

FIG. 30

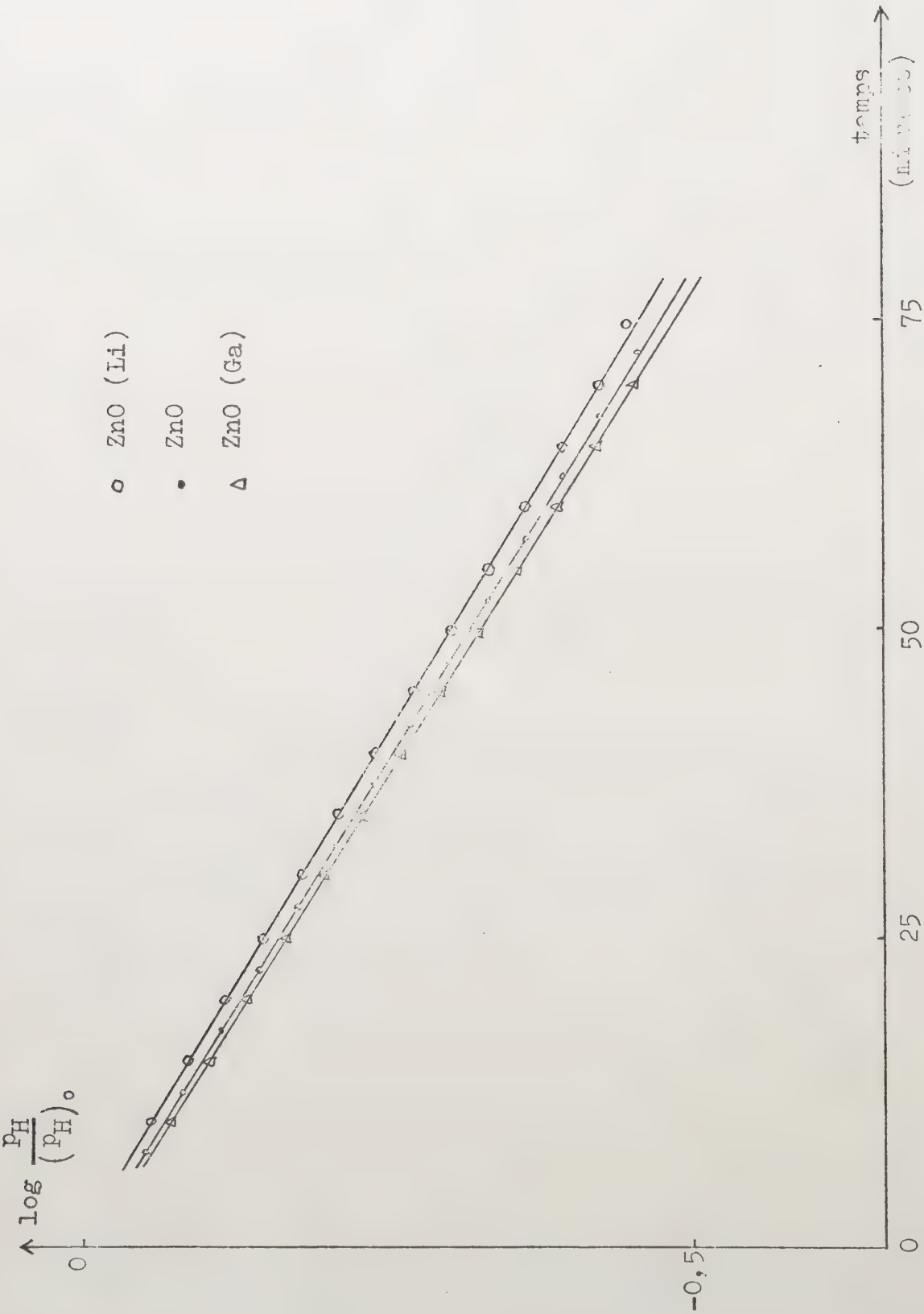


FIG. 31

dopage ne modifie pas la surface spécifique du catalyseur. Après le traitement activant précisé ci-dessus, les valeurs suivantes ont été trouvées par adsorption de krypton à la température de l'azote liquide:

ZnO : 31 m^2/g ZnO (Ga) : 32 m^2/g ZnO(Li): 32,5 m^2/g

Les résultats cinétiques montrent que le dopage est sans aucune influence sur l'activité catalytique de l'oxyde de zinc. Les figures 29, 30 et 31 représentant les variations de log $p_H/(p_H)_o$ en fonction du temps à 140°, 150° et 162°C respectivement, montrent que le comportement des catalyseurs dopés est tout à fait analogue à celui de l'oxyde de zinc pur. Les constantes de vitesse calculées d'après ces courbes et l'énergie d'activation sont identiques pour les trois échantillons dans le domaine de température considéré (tableau 10).

Tableau 10

Catalyseur	Constante de vitesse [minute]$^{-1}$			Energie d'activation Kcal/mole
	140°	150°	162°	
Zn O (Li)	$3,5 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$	22
Zn O	$3,6 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$	22
Zn O (Ga)	$3,7 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-2}$	22

Comme l'oxyde de zinc pur, les catalyseurs dopés sont sensibles à l'oxygène. Leur activité disparaît totalement après un traitement par 150 mm d'oxygène à 250°C pendant 14 heures. Par contre lorsque les trois échantillons sont mis au contact de 0,5 mm d'oxygène à 150°C pendant dix minutes, le degré d'empoisonnement n'est pas le même pour chacun des trois catalyseurs. En effet, à partir d'un mélange initial hydrogène-éthylène équimoléculaire, sous une pression de 100 mm, à 150°C et après 24 heures de réaction, les taux de conversion observés sont les suivants :

ZnO (Li)	:	20 %
ZnO	:	30 %
ZnO(Ga)	:	35 %

Il est bien connu que la vitesse d'adsorption de l'oxygène sur ces trois adsorbants croît dans l'ordre Zn O (Ga), Zn O, Zn O(Li) ([23] et [81]). Il est donc probable qu'un traitement modéré de ces trois catalyseurs par l'oxygène provoque un effet d'empoisonnement à des degrés différents dans l'ordre précédent.

Ces trois échantillons retrouvent toute leur activité catalytique après un traitement sous vide à 250°C pendant 14 heures. Un tel résultat confirme le rôle attribué précédemment au prétraitement activant selon lequel l'apparition en surface d'une phase particulière, vraisemblablement l'oxyde de zinc non stoechiométrique, est une condition nécessaire à la manifestation de l'activité catalytique.

Toutefois les résultats obtenus à partir des catalyseurs dopés montrent que l'activité catalytique n'est pas liée, comme il aurait été possible de le supposer, à la structure électronique de la couche de surface de l'oxyde de zinc. En effet comme il a été précisé dans les pages 2 à 4, la structure électronique est modifiée suivant la nature de l'ion étranger introduit dans l'oxyde de zinc et le nombre d'électrons de conductivité varie dans des proportions importantes (tableau 3). Par conséquent il faut admettre que l'étape qui détermine la vitesse de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène ne fait pas intervenir de transfert de charges entre les réactifs et le catalyseur.

La condition essentielle pour qu'une activité catalytique soit observée est la présence de la phase non stoechiométrique détectée par l'accroissement de la conductivité du catalyseur. Mais le degré de la variation de la conductivité produite par l'introduction des ions de valence différente n'est pas en relation avec l'activité catalytique. Il apparaît ainsi que l'activité hydrogénante vis-à-vis de l'éthylène et la conductivité électrique sont

des propriétés parallèles d'une phase non stoechiométrique de l'oxyde de zinc, apparemment non liées. Il est probable par conséquent que la réaction d'ionisation de l'hydrogène dissocié adsorbé, exprimée par l'équation 16, qui doit intéresser la totalité des atomes d'hydrogène ([81]) est toujours plus rapide, quelle que soit la nature du catalyseur (dopé ou non) que l'étape qui détermine la vitesse de la réaction.

RESUME et CONCLUSIONS GENERALES

Les travaux exposés dans ce mémoire avaient pour objet d'une part de préciser le mécanisme de formation de l'oxyde de zinc lors de la réaction de dissociation de l'hydroxyde, et d'autre part d'examiner l'activité catalytique de l'oxyde de zinc dans la réaction d'hydrogénation de l'éthylène en relation avec les propriétés électroniques du catalyseur.

La réaction de dissociation de l'hydroxyde de zinc s'accompagnant d'une variation de poids importante, la technique thermogravimétrique est la plus commode et la plus précise pour suivre l'évolution de ce phénomène. Nous avons utilisé une balance à ressort de silice du type Mc BAIN. La réalisation sur ce même appareil d'un circuit réactionnel à volume constant comportant une pompe de circulation et un manomètre à mercure a permis de l'utiliser ensuite dans l'étude de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène. Une simple mesure des variations de pression en fonction du temps permet de suivre la cinétique de cette réaction.

L'hydroxyde de zinc a été préparé par une méthode originale, faisant appel au complexe ammoniacal soluble de zinc, qui fournit, de manière reproductible, un solide microcristallin très pur.

Sous vide poussé la réaction de dissociation isotherme de l'hydroxyde de zinc admet un ordre en fonction du temps voisin de 2/3. Les écarts entre 2/3 et les valeurs expérimentales ont été interprétés en discutant différents phénomènes perturbateurs. C'est ainsi que le processus de nucléation a pour effet de diminuer l'ordre de la réaction jusqu'à une valeur nulle et même négative. La nucléation ne contrôle la cinétique de dissociation qu'aux basses températures où sa vitesse est suffisamment faible.

Le phénomène d'autorefroidissement de l'interface réactionnelle consécutif à l'endothermicité de la réaction se manifeste principalement lorsque la vitesse de dissociation est importante, c'est-à-dire aux températures plus élevées. Il entraîne de nouveau une diminution de l'ordre de la réaction. Par contre il a été montré qu'une hétérogénéité de la taille des particules traduite par une courbe de dispersion de Gauss, conduirait à une valeur de l'ordre supérieure à 0,67, qui n'a pas été observée. De même les phénomènes de diffusion inter et intragranulaires ont été envisagés et il a été montré qu'ils ne devaient pas être pris en considération.

Sous la pression de 4,58 mm Hg de vapeur d'eau, la vitesse de formation des germes à la surface des cristaux d'hydroxyde de zinc est considérablement ralentie. Par contre les échanges thermiques entre le four et l'échantillon étant améliorés, les effets d'autorefroidissement sont atténués. Durant la période où elle a une vitesse décroissante, la réaction admet toujours un ordre voisin de 2/3 et la valeur de la vitesse spécifique, plus élevée que celle observée pour la dissociation sous vide, montre que la réaction inverse ne doit pas intervenir.

Lorsque la dissociation de l'hydroxyde de zinc est effectuée en atmosphère d'hélium, les effets d'autorefroidissement sont vraisemblablement supprimés, mais le produit gazeux de la réaction n'est pas éliminé instantanément et il s'établit une certaine pression de vapeur d'eau autour de l'échantillon en cours de décomposition. De ce fait la cinétique de la réaction est encore perturbée par la nucléation, comme pour les expériences réalisées en atmosphère de vapeur d'eau. Il apparaît néanmoins que l'ordre de la réaction tend vers 2/3.

La valeur 2/3 de l'ordre de la réaction en fonction du temps est interprétée en faisant appel au mécanisme de MAMPEL. La dissociation commence à la surface des grains de l'échantillon qui se recouvrent plus ou moins rapidement de noyaux d'oxyde de zinc. Elle progresse ensuite suivant une interface qui se déplace à vitesse constante vers le centre du grain. Comme la constante de vitesse

est sensiblement la même quelle que soit la dimension des grains d'hydroxyde de zinc et comme la vitesse de progression de l'interface ne saurait être plus élevée dans le cas des gros cristaux, il apparaît que ceux-ci se fragmentent au début de leur décomposition, la réaction se poursuivant sur des particules de dimensions moins élevées.

Pour toutes les expériences réalisées sous différentes atmosphères et sous vide, l'énergie d'activation est supérieure à la variation d'enthalpie de la réaction.

L'oxyde de zinc obtenu par dissociation de l'hydroxyde ne devient un catalyseur de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène qu'après un chauffage prolongé sous vide à une température au moins égale à 250°C.

L'étude cinétique de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène catalysée par l'oxyde de zinc a montré que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la pression partielle de l'hydrogène, à la condition toutefois que l'éthylène ne se trouve pas en excès dans le mélange réactionnel. Dans ce cas, en effet, la vitesse initiale est sensiblement diminuée et l'ordre de la réaction est nul jusqu'à un taux d'hydrogénation d'environ 60 %. Lorsque la pression d'hydrogène est inférieure à 100 mm Hg, il apparaît une courte période d'induction. Après avoir envisagé le mécanisme de RIDEAL et celui de LANGMUIR-HINSHELWOOD, nous avons montré que ce dernier seul permet d'interpréter tous les résultats cinétiques, quelles que soient la composition et la pression du mélange initial.

Nous avons alors proposé un mécanisme radicalaire en chaînes tout à fait parallèle à celui qui a été envisagé par SEMENOV pour la réaction homogène. Il apparaîtrait ainsi que le rôle de l'oxyde de zinc dans l'hydrogénation de l'éthylène serait entre autres de favoriser la formation des atomes d'hydrogène et des radicaux éthyles qui participent ensuite à une succession de processus de surface conduisant à la formation d'éthane.

La sensibilité de l'oxyde de zinc à l'empoisonnement par l'oxygène indique que la présence d'une phase particulière, vraisemblablement l'oxyde zinc non stoechiométrique semi-conducteur, est nécessaire à la manifestation des propriétés catalytiques de cette masse de contact. Toutefois nous avons montré, à partir d'échantillons d'oxyde de zinc dont la structure électronique avait été modifiée par introduction d'ions étrangers de valence supérieure ou inférieure à 2, que l'activité hydrogénante de ces catalyseurs vis à vis de l'éthylène n'est pas liée à la concentration en électrons de conductivité. En effet ni la constante de vitesse ni l'énergie d'activation ne sont modifiées. Ainsi, bien que seul soit actif l'oxyde de zinc de composition non stoechiométrique, l'étape de la réaction à vitesse déterminante ne doit pas faire intervenir de transfert de charges entre les réactifs et le catalyseur.

L'activité de l'oxyde de zinc dans l'hydrogénation de l'éthylène n'apporte donc pas une confirmation de la théorie électronique de la catalyse. Il n'en est pas conclu cependant que la validité de cette théorie doive être mise en doute. Mais dans le cas particulier étudié ici, il apparaît que l'étape la plus lente qui conditionne la cinétique de la réaction n'est pas celle où la structure électronique du catalyseur joue un rôle déterminant.

REFERENCES

1- LANGMUIR — J.Am.Chem.Soc. 38 2221 (1916)
J.Am.Chem.Soc. 40 1361 (1918)

2- BENTON et WHITE — J.Am.Chem.Soc. 52 2325 (1930)

3- GARNER et KINGMAN, Nature London 126 352 (1930) et 128 583 (1931)
Trans Farad.Soc. 27 322 (1931)

4- TAYLOR et WILLIAMSON — J.Am.Chem.Soc. 53 578 et 2168 (1931)

5- LANGMUIR — Trans Fard.Soc. 17 617 (1921)
ADKINS — J.Am.Chem.Soc. 44 2175 (1922)
BURK — J.Phys.Chem. 30 1134 (1926)

6- GRIFFITH Advances in Catalysis Vol.I p.91 (Academic Press 1948)

7- NYROP — J.Phys.Chem. 39 643 (1935)
"The Catalytic Action of Surfaces" Williams et Norgate 1937

8- DOWDEN — J.Chem.Soc. p.242 (1950)

9- HARRISON — Phys.Rev. 93 52 (1954)

10- HEILAND, MOLLWO et STOCKMANN, Solid State Physics Vol.8 p.191 (Academic Press 1959)

11- PRETTRE — J.Chim.Phys. 47 99 (1950)

12- RIDEAL Advances in Catalysis Vol.IX p.8 (Academic Press 1957)

13- Mc BAIN et BAKR — J.Am.Chem.Soc. 48 690 (1926)

14- MARCELLINI — Thèse Lyon (1959)

15- HOZE — J.Res.N.B.S. 44 321 (1950)
FARKAS et MELVILLE "Experimental Methods in Gas Reactions" Mac Millan and Co Ltd (1939) London p.110

16- MERLIN et TEICHNER — C.R. 236 1892 (1952)

17- AIGUEPERSE, ARGHIROPOULOS et TEICHNER, C.R. 250 550 (1960)

18- DIETRICH et JOHNSTON — J.Am.Chem.Soc. 49 1419 (1927)

19- COREY et WYCKOFF — Z.Krist 86 1 (1933)

20- FEITKNECHT — Helv.Chim.Acta 13 314 (1930)

21- WAGNER — J.Chem.Phys. 18 6 (1950)

22- SCHWAB et BLOCK — Z.Physik Chem. [N.F.] 1 42 (1954)

23- KEIER et TCHIJIKOVA, Doklad Akad Nauk URSS Chim.Phys. 120 830 (1958)

24- DRY et STONE Disc Farad Soc. 28 192 (1959)
25- ROWLINSON et CVETANOVIC, Advances in Catalysis vol.IX p.243 (Academic Press 1957)
26- ARGHIROPOULOS à paraître.
27- BRUNAUER, EMMETT et TELLER, J.Am.Chem.Soc. 60 309 (1938)
28- DAVIES, DE WITT et EMMETT, J.Phys.and Colloid Chem. 51 1932 (1947)
29- MEIHUIZEN et CROMMELIN, Physica IV, 1, (1937)
30- KEESOM, MAZUR et MEIHUIZEN, Physica II 669 (1935)
31- WOOTEN et BROWN J.Am.Chem.Soc. 65 113 (1943)
32- DUVAL Thèse Nancy (1954)
33- DOMANSKY Thèse Lyon (1957)
34- CUER Thèse Lyon (1960)
35- LANGMUIR J.Am.Chem.Soc. 38 2263 (1916)
36- HARVEY Trans Fard.Soc. 29 653 (1933)
37- MAMPEL Z.Physik Chem. A 187 43 et 235 (1940)
38- RAZOUK et GREGG J.Chem.Soc. p.36 S (1949)
39- ROGINSKY et ZELLINSKAYA, Act.Phys.Chim.URSS XIX N°4, 225 (1944)
40- BRITTON, GREGG et WINSOR, Trans.Fard.Soc. 48 63 (1952)
41- ZAWADSKI Festskr.J.Arvid Hedvall 611 (1948)
42- BIRCUMSHAW et EDWARDS J.Chem.Soc. 50 p. 1800 (1950)
43- BACHELARD Thèse Lyon (1959)
44- BARRER, de HARTOULARI et PERRET, C.R. 248 2862 et 2987 (1959)
45- TEICHNER, MARCELLINI et RUÈ, Advances in Catalysis Vol.IX p.458 (Academic Press 1957)
46- "Cinétique de Dissociation de l'Hydroxyde de Nickel"- Film réalisé par le Service du Film de la Recherche Scientifique.
47- TRAMBOUZE et IMELIK J.Chim.Phys. 57 656 (1960)
48- HERDAN "Small Particle Statistics" Butterworths 1960 p.80
49- JACOBS et TOMPKINS "Chemistry of the Solid State" Butteworths 1955 p.184
50- "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties" 1952 National Bureau of Standards.
51- SABATIER et SENDERENS, C.R. 124 1358 (1897)
52- FARKAS, FARKAS et RIDEAL, Proc.Roy.Soc. A 146 630 (1934)
53- HORIUTI, OGDEN et POLANYI, Trans.Fard.Soc. 30 633 et 1164 (1934)
54- RIDEAL Proc.Camb.Phil.Soc. 35 130 (1939)

55- RIDEAL et TWIGG Proc.Roy.Soc. A 171 55 (1939)
56- LAIDLER "Catalysis" Reinhold publ.Corp.New-York I 119 (1954)
57- PEASE J.Am.Chem.Soc.45 1196 (1923)
58- FARKAS et FARKAS J.Am.Chem.Soc.60 22 (1938)
59- RIDEAL J.Chem.Soc. 121, 309 (1922)
60- ZUR STRASSEN Z.phys.Chem. A169 81 (1934)
61- BEECK Rev.Mod.Phys. 17 61 (1945)
Disc.Farad.Soc.8 118 (1950)
62- BEECK,SMITH et WHEELER,Proc.Roy.Soc.A 177 62 (1940)
63- SHERBURNE et FARNSWORTH, J.Chem.Phys. 19 387 (1951)
64- SCHWAB Disc.Fard.Soc. 8 89 (1950)
65- ELEY "Catalysis" Reinhold publ.Corp.New-York III 49 (1955)
66- WILHEM et WYNKOOP Chem.Eng.Prog. 46 300 (1950)
67- HINDIN et WELLER J.Phys.Chem. 60 1501 (1956)
Advances in Catalysis IX 70 (1957)
68- HILAIRE à paraître.
69- WOODMAN et TAYLCR J.Am.Chem.Soc. 62 1393 (1940)
70- VAUGHEN et LAZIER J.Am.Chem.Soc. 53 3719 (1931)
71- TAYLOR et WETHINGTON J.Am.Chem.Soc. 76 971 (1954)
72- LETORT Thèse Paris (1937)
73- BOUDART Ind.Chim.Belge 23 383 (1958)
74- SEMENOV, Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity
Pergamon Press London 1958 (Moscou 1954)
75- MIASNIKOV J.Chim.Phys.URSS 33 n°11,2564 (1959)
76- PEASE J.Am.Chem.Soc. 54 1876 (1932)
J.Am.Chem.Soc. 57 1144 (1935)
77- BOUDART J.Am.Chem.Soc. 72 1040 (1950)
78- PAULING Proc.Roy.Soc. A 196 343(1949)
79- TWIGG Trans.Fard.Soc.42 284 (1946)
Proc.Roy.Soc. A 188 92 (1948)
80- KEMBALL Proc.Roy.Soc. A 214 413(1952)
81- GENSCH et HAUFFE Z.physik.Chem. 196 427(1950)

TABLE DES MATIERES

		Pages
INTRODUCTION		1
PREMIERE PARTIE :	Techniques Expérimentales et Matières Premières.	
Chapitre I :	Techniques Expérimentales Générales	9
Chapitre II :	Matières Premières et Techniques Annexes..	17
DEUXIEME PARTIE :	Etude Cinétique de la Réaction de Décomposition de l'Hydroxyde de zinc	
Chapitre I :	Généralités	27
Chapitre II :	Etude Cinétique de la Dissociation de l'Hydroxyde de Zinc sous vide	37
Chapitre III :	Etude Cinétique de la Dissociation de l'Hydroxyde de Zinc sous Atmosphère contrôlée	59
TROISIEME PARTIE:	Etude de l'Activité Catalytique de l'Oxyde Zinc pour la Réaction d'Hydrogénation de l'Ethylène	
Chapitre I :	Etude Cinétique de la Réaction d'Hydrogénation de l'Ethylène catalysée par l'Oxyde de Zinc	71
Chapitre II :	Activité des Catalyseurs Dopés et Empoisonnement par l'Oxygène	99
RESUMÉ et CONCLUSIONS GENERALES		110

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES DE L'OXYDE DE ZINC

Vu :
Les Membres du Jury ,

MM. PRETTRE
Ch. EYRAUD
TEICHNER

Vu et approuvé
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

H. GAUTHIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 21 Février 1961
Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS